

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Jiří Liška

**Aplikace fotoluminiscenčního senzorového pole pro detekci
chemických látek v plynných směsích**

Photoluminescence sensor field applied for detection of chemical compounds in
gas mixtures

Katedra analytické chemie

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Konzultant: doc. RNDr. Ivan Jelínek, CSc.

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie

Praha
2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 20. 5. 2019

Jiří Liška _____

Název práce: Aplikace fotoluminiscenčního sensorového pole pro detekci chemických látek v plynných směsích

Autor: Jiří Liška

Katedra/Ústav: Katedra analytické chemie

Vedoucí bakalářské práce: doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Abstrakt

Porézní křemík je nanostrukturní materiál, který je možné připravit anodickým leptáním křemíku v prostředí kyseliny fluorovodíkové. Vlastnosti tohoto materiálu je možno ovlivnit způsobem přípravy, případně chemickou modifikací povrchu. Porézní křemík vykazuje oproti běžnému krystalickému křemíku řadu výjimečných vlastností, zejména viditelnou fotoluminiscenci za pokojové teploty. V přítomnosti plynných organických i anorganických analytů je fotoluminiscence porézního křemíku zhasena. Tohoto fenoménu lze využít v senzorech plynných látek na bázi porézního křemíku. Sensory na bázi porézního křemíku jsou velmi citlivé a poskytují dobré výsledky zejména pro organické látky v plynné fázi. Metoda fotoluminiscenčního sensorového pole využívá pro měření větší počet sensorových prvků připravených buď při různých podmínkách, nebo s následně modifikovaným povrchem. Pomocí tohoto experimentálního uspořádání je možné identifikovat a stanovit organické látky v plynné fázi a při vhodných podmínkách i v plynných směsích.

Cílem této práce bylo:

1. příprava vzorků porézního křemíku,
2. modifikace povrchů vzorků porézního křemíku různými postupy,
3. charakterizace vzorků porézního křemíku pomocí FTIR a fotoluminiscenční spektroskopie a SEM mikroskopie,
4. změření sensorové odezvy připravených vzorků v sensorovém poli na vybrané chemické látky v plynné fázi, sestavení koncentračních závislostí a stanovení sensorových parametrů,
5. změření sensorové odezvy na plynné směsi různých látek, stanovení koncentračních závislostí a vyhodnocení možností použité metody pro praktické aplikace.

Klíčová slova: křemík, polovodič, porézní křemík, fotoluminiscence, FTIR spektroskopie, SEM mikroskopie, senzor, sensorová odezva, sensorové pole, sensorové parametry

Title: Photoluminescence sensor field applied for detection of chemical compounds in gas mixtures

Author: Jiří Liška

Department: Department of Analytical Chemistry

Supervisor: doc. RNDr. Juraj Dian, CSc.

Abstract

Porous silicon is a nanostructured material that can be prepared by galvanic etching of silicon in the presence of hydrofluoric acid. The properties of this material can be influenced by way of preparation or by the chemical modification of the surface. Porous silicon has many extraordinary properties as compared to macrocrystalline silicon; the most important one for chemical sensing is the visible photoluminescence at room temperature. In the presence of organic and inorganic analytes in the gas phase, the photoluminescence of the material is quenched. This phenomenon can be used for chemical sensors of chemical compounds in the gas phase. These sensors are very sensitive and give reasonable results for organic compounds. Photoluminescence sensor field uses for measurement several sensor elements with the modified surface. It is possible to use this method for the identification and determination of gaseous organic compounds.

The aim of this thesis was:

1. the preparation of porous silicon samples,
2. the modification of surface with different methods,
3. the characterization of samples with FTIR and photoluminescence spectroscopy and SEM microscopy,
4. the measurements of the sensor response to the various analytes in the gas phase and subsequent evaluation of the concentration dependences and the sensor parameters,
5. the measurement of the sensor response to the analytes in gas mixtures, determination of the concentration dependencies and evaluation of application potential for the practical situation of the developed method.

Keywords: silicon, semiconductor, porous silicon, photoluminescence, FTIR spectroscopy, SEM microscopy, sensor, sensor response, sensor field, sensor parameters

Poděkování

V první řadě bych chtěl poděkovat doc. RNDr. Juraji Dianovi, CSc. za vedení celé práce, vysvětlení pracovních a experimentálních postupů pro měření a vyhodnocování dat a za pomoc při zpracování výsledků a dále doc. RNDr. Ivanu Jelínkovi, CSc. za pomoc s fotoluminiscenčním experimentem. Rovněž bych chtěl poděkovat Mgr. Haně Kudrnové za změření připravených vzorků na elektronovém mikroskopu na Matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy a za čas strávený při pořizování snímků a měření. Dále bych rád poděkoval RNDr. Jiřímu Liškovi, Mgr. Lucii Jírovcové a Mgr. Evě Vostřé za provedení korektury celého textu a poskytnuté rady a náměty z hlediska formální stránky bakalářské práce. Na závěr bych chtěl poděkovat své rodině a svým přátelům, kteří mě při psaní bakalářské práce podporovali a poskytli mi mnoho cenných rad.

Obsah

1	ÚVOD	3
2	TEORETICKÁ ČÁST	5
2.1	KŘEMÍK JAKO POLOVODIČ	5
2.1.1	<i>Pásová struktura křemíku.....</i>	<i>5</i>
2.1.2	<i>Polovodivé vlastnosti křemíku.....</i>	<i>6</i>
2.1.3	<i>Příměsové polovodiče</i>	<i>8</i>
2.2	PORÉZNÍ KŘEMÍK	9
2.2.1	<i>Elektrochemická příprava porézního křemíku</i>	<i>9</i>
2.2.2	<i>Struktura a vlastnosti porézního křemíku.....</i>	<i>12</i>
2.2.3	<i>Luminiscence porézního křemíku</i>	<i>14</i>
2.3	SENZORY	17
2.3.1	<i>Chemické senzory.....</i>	<i>17</i>
2.3.2	<i>Chemické senzory na bázi porézního křemíku</i>	<i>18</i>
2.3.3	<i>Parametry chemických senzorů.....</i>	<i>19</i>
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	22
3.2	PŘÍPRAVA SENZOROVÝCH PRVKŮ NA BÁZI PORÉZNÍHO KŘEMÍKU	23
3.3	FTIR SPEKTROSKOPIE	25
3.4	FOTOLUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE	26
3.5	SEM MIKROSKOPIE	27
3.6	MĚŘENÍ SENZOROVÉ ODEZVY VYBRANÝCH ANALYTŮ	28
3.7	MĚŘENÍ VÍCESLOŽKOVÝCH SMĚSÍ	30
3.7.1	<i>Směsi alkoholů.....</i>	<i>30</i>
3.7.2	<i>Modelové roztoky lihovin</i>	<i>31</i>
3.8	VYHODNOCOVÁNÍ SENZOROVÝCH ODEZEV	32
4	VÝSLEDKY	34
4.1	PŘIPRAVENÉ VZORKY	34
4.2	FTIR SPEKTRA	36
4.3	LUMINISCENČNÍ SPEKTRA.....	40
4.4	SNÍMKY Z ELEKTRONOVÉHO MIKROSKOPU	42
4.5	FOTOLUMINISCENČNÍ SENZOROVÉ ODEZVY	45
4.6	VYHODNOCENÍ SENZOROVÝCH PARAMETRŮ	49
4.7	VÍCESLOŽKOVÉ SMĚSI	52
5	ZÁVĚR.....	54
6	POUŽITÁ LITERATURA	56

Přehled použitých symbolů a zkratk

BuOH	butanol
c	molární koncentrace
d	šířka
DA	diacetyl
DAQ	sběr dat (data acquisition)
DC SPU	zpracování stejnosměrného signálu (direct current signal processing unit)
E	energie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
e^-	volný elektron
EtOH	ethanol
h^+	díra
I	intenzita fotoluminiscence
j	velikost proudové hustoty
\mathbf{k}	vlnový vektor
M	molární hmotnost
m_e	hmotnost elektronu
MeOH	methanol
P	výkon
p	hybnost
PrOH	propanol
PS	porézní křemík
R	senzorová odezva
SM	senzorový modul
SEM	skenující elektronová mikroskopie
t	čas
U	napětí
U_i	napětí na začátku leptání
U_f	napětí na konci leptání
V	objem
δ	deformační vibrace („scissoring“)
φ	objemový zlomek
λ	vlnová délka
$\tilde{\nu}$	vlnočet
ν	valenční vibrace
ν_s	valenční symetrická vibrace
ν_{as}	valenční asymetrická vibrace
ϱ_{el}	rezistivita (měrný elektrický odpor)
ψ_n	vlnová funkce kvantového stavu n
Ω	frekvence fononu
ω	frekvence fotonu

1 Úvod

Porézní křemík je nanostrukturní materiál na bázi krystalického křemíku, který byl objeven víceméně náhodou při zpracovávání křemíkových desek²¹. Zprvu se nejednalo o příliš zajímavý materiál a jeho využití bylo minimální. Až objev viditelné fotoluminiscence porézního křemíku v 90. letech vzbudil ze strany vědecké komunity obrovský zájem o tento materiál. Vzhledem k tomu, že samotný krystalický křemík fotoluminiscenci ve viditelné oblasti nevykazuje, bylo velmi diskutovaným problémem vysvětlení, jak ke vzniku fotoluminiscence v porézním křemíku dochází. Byla navržena řada mechanismů, které byly v pozdějších letech vyvráceny. Za nejpravděpodobnější příčiny jsou dnes považovány dva mechanismy, a to kvantový rozměrový jev, a vliv povrchových stavů.

Vzhledem k fotoluminiscenci za pokojové teploty ve viditelném spektru se předpokládalo široké využití tohoto materiálu v optoelektronice. Pro tento účel se ale PS doposud nepodařilo úspěšně využít, zejména vzhledem k nízké stabilitě materiálu na vzduchu a jeho reaktivitě. Porézní křemík ale našel uplatnění v biomedicině, elektrotechnice a zejména pak jako materiál vhodný pro konstrukci chemických senzorů¹². Vzhledem k mikrokrytalické struktuře a velkému vnitřnímu povrchu se ukázal PS ideálním materiálem pro konstrukci aktivních vrstev senzorů plyných látek. Byly vyzkoušeny senzory na bázi porézního křemíku nejrůznějšího druhu, vycházející z elektrických a optických vlastností materiálu. Nejzkoumanějšími se pak staly chemické senzory fungující na principu zhášení fotoluminiscence PS. Tyto senzory fungují na principu toho, že zhášení fotoluminiscence je výrazně závislé na chemickém okolí PS. Senzory tohoto druhu byly již úspěšně vyzkoušeny pro detekci a měření mnoha organických i anorganických látek.

Senzorové vlastnosti PS jsou závislé na chemickém složení a úpravě povrchu. Ukázalo se tak, že modifikací povrchu je možné připravit sensorové prvky na bázi PS o různých rozpoznávacích vlastnostech¹⁸. Kombinaci různě upravených sensorových prvků na bázi PS je pak možné použít jako tzv. sensorová pole. Sensorová pole jsou v dnešní době populární zejména ve spojení s tzv. elektronickými jazyky a nosy, pomocí nichž je možné detekovat a identifikovat nejrůznějších směsí chemických látek. Využití sensorových polí s prvky na bázi PS nebylo doposud ještě podrobněji zkoumáno.

Prvním krokem pro potenciální využití v tomto směru je testování senzorových odezev od vhodně modifikovaných senzorových prvků na vybrané analyty, případně na směsi chemických látek, a jejich následné vyhodnocení. Vzhledem k vysoké citlivosti senzorů na bázi PS na organické látky by tato metoda mohla být využita pro identifikaci nejrozličnějších organických nečistot. Naše potenciální využití směřovalo například ke stanovení vody v různých matricích, stanovení nečistot v ropných produktech v petrochemickém průmyslu, stanovení kvasných meziproduktů v pivech a vínech, případně stanovení stop methanolu v lihovinách.

V této bakalářské práci jsem se zaměřil na přípravu vhodně modifikovaných prvků na bázi PS, charakterizaci jejich chemických vlastností pomocí metod FTIR spektroskopie, luminiscenční spektroskopie a elektronové mikroskopie, a na následné testování jejich senzorových odezev na vybrané organické analyty i směsi analytů a vyhodnocení naměřených experimentálních dat.

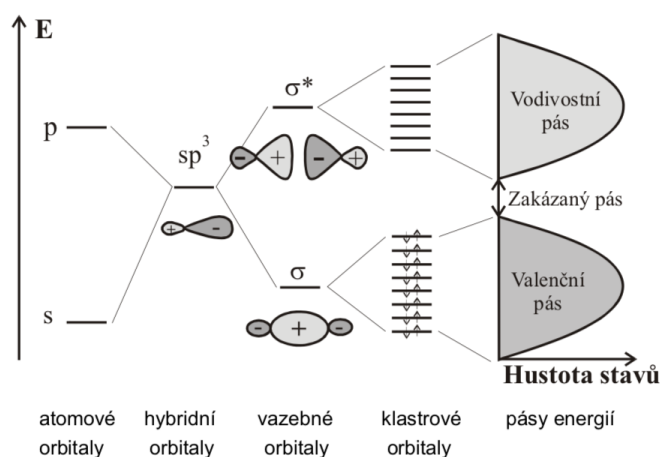
2 Teoretická část

2.1 Křemík jako polovodič

Křemík je prvek IV. A skupiny, řadící se z hlediska periodické soustavy prvků mezi polokovy¹. Využití má při výrobě oceli nebo v medicíně. Nejrozsáhlejší využití mají křemík a materiály na bázi křemíku vzhledem ke svým polovodivým vlastnostem v mikroelektrotechnice. Polovodivé vlastnosti křemíkových krystalů je možné nejlépe popsat na základě pásové teorie pevných látek.

2.1.1 Pásová struktura křemíku

Při vzniku chemické vazby mezi dvěma atomy dochází k překryvu jejich atomových orbitalů o stejné energii za vzniku dvou molekulových orbitalů s odlišnými energiemi^{1,2}. Jeden orbital, vazebný, má energii nižší než původní atomový orbital, a druhý, antivazebný, má energii vyšší. V případě N počtu atomů vzniká N molekulových orbitalů. Se zvyšujícím se počtem orbitalů se energetické rozdíly mezi sousedními orbitály snižují. Krystaly jsou tvořené velkým počtem atomů, takže energetické rozdíly mezi hladinami jsou natolik malé, že orbitály vytváří souvislý pás energií. Z hlediska výstavbového principu zaplňují elektrony přednostně energeticky nižší vazebné pásy. Nazýváme je pásy valenční. Elektrony ve valenčních pásech nejsou pohyblivé, protože se účastní vazby mezi atomy. Neobsazené, energeticky vyšší, pásy nazýváme pásy vodivostními. V nich se mohou elektrony volně pohybovat. Pásy, které neodpovídají žádnému překryvu orbitalů, nazýváme zakázanými pásy. V zakázaných pásech se elektrony nemohou nacházet a tyto pásy tak tvoří energetickou bariéru mezi valenčními a vodivostními pásy. Podle šířky zakázaného pásu dělíme pevné látky na polovodiče a izolanty. V případě polovodičů je šířka zakázaného pásu menší než 3,5 eV (cit.⁵). Šířka zakázaného pásu u křemíku je 1,12 eV a řadíme jej mezi polovodiče. Schématické znázornění pásové struktury je v obrázku 1.

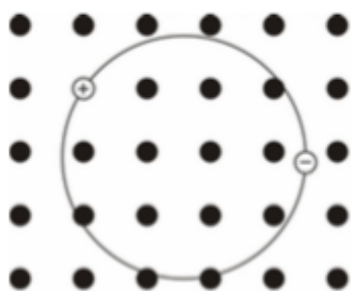


Obr. 1: *Vznik pásové struktura v krystalu*⁵

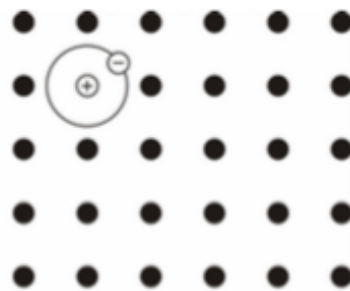
2.1.2 Polovodivé vlastnosti křemíku

U polovodičů je možné absorpcí určitého množství energie, například tepelné nebo světelné, excitovat elektrony poblíž maxima valenčního pásu do pásu vodivostního^{2,5}. Excitované elektrony jsou pak schopny přispívat k vodivosti. Po uvolnění elektronu zůstává ve valenčním pásu prázdné místo, tzv. díra (h^+). Díra se chová jako pohyblivý kladný náboj e^+ . Excitovaný elektron a díra spolu elektricky interagují a vytvářejí v krystalu navenek elektroneutrální vázaný pár elektron-díra, tzv. exciton, který se jako celek může pohybovat krystalem. Podle síly vazby rozlišujeme buď Frenkelovy excitony, které jsou vázány silně a jsou lokalizovány v rámci jednoho atomu, nebo Wannierovy-Mottovy excitony, které jsou vázány slabě, a vzdálenost částic je přes několik atomů (viz obr. 2). Pro krystalické polovodiče jsou typické slabě vázané excitony³.

(A)



(B)



Obr. 2: *Wannierův-Mottův exciton (A) a Frenkelův exciton (B)*⁵

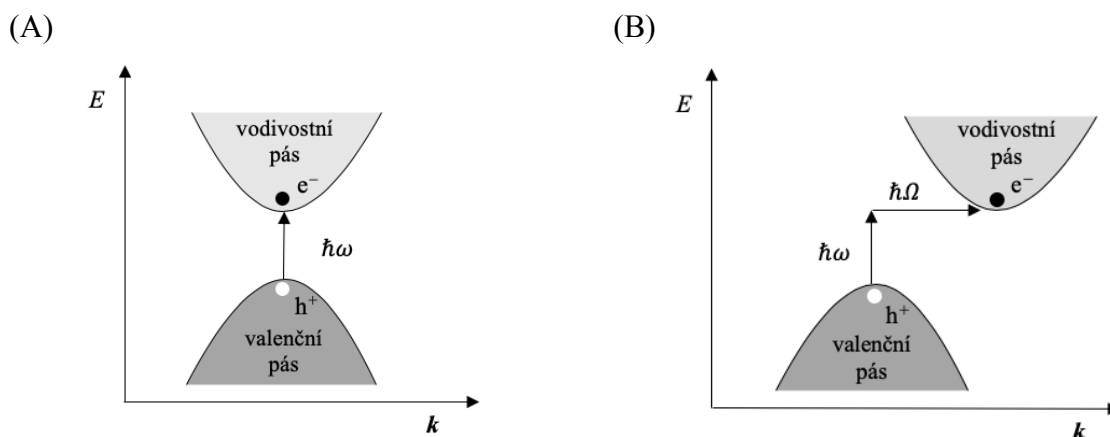
Z hlediska kvantové fyziky je možné elektrony a další částice popisovat jako vlny a jejich pohyb a energii popisovat pomocí charakteristik pro vlnění⁴. Elektronu je možné přisoudit hybnost podle de-Broglieho vztahu:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad (1)$$

kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta ($\hbar = 1,05459 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)³. Energie takového elektronu pak souvisí s hybností podle vztahu:

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e}, \quad (2)$$

V krystalu se mohou nacházet pouze elektrony s hodnotou vlnového vektoru, která odpovídá dovoleným energiím^{3,5}. Polovodiče, u kterých je minimum energie vodivostního pásu a maximum energie valenčního pásu při stejné hodnotě vlnového vektoru, nazýváme polovodiče s přímým zakázaným pásem. U takových polovodičů je elektronový přechod dovolený a jeho pravděpodobnost je vysoká. V případě, že minimum a maximum energie přísluší různým hodnotám vlnového vektoru, mluvíme o polovodičích s nepřímým zakázaným pásem (viz obr. 3). V takovém případě není možný přímý elektronový přechod, protože by nebyl splněn zákon zachování hybnosti. K přechodu může ale dojít, pokud krystalická mřížka absorbuje kvantum vibrační energie mřížky, tzv. fonon. Křemík patří mezi polovodiče s nepřímým zakázaným pásem.



Obr. 3: Polovodič s přímým přechodem (A) a polovodič s nepřímým přechodem (B) ⁵

2.1.3 Příměsové polovodiče

Vznik vodivosti je v krystalu křemíku možné iniciovat nahrazením atomu křemíku jiným, příměsovým atomem, tzv. dopantem⁴. Přítomnost dopantů pak může změnit vodivé vlastnosti krystalu.

Každý atom křemíku má k dispozici čtyři valenční elektrony, které se účastní vazeb. V případě, že se některé atomy křemíku nahradí atomy V. A skupiny, jako je arsen nebo antimon, které mají pět valenčních elektronů, bude v krystalové struktuře od každého dopujícího atomu ve struktuře elektron navíc, který se nemůže účastnit vazby. V krystalu tak vznikají v blízkosti vodivostního pásu nové energetické hladiny, tzv. donorové hladiny, ve kterých se nadbytečné elektrony mohou volně pohybovat při dodání malého množství energie. Takové polovodiče nazýváme polovodiči n-typu.

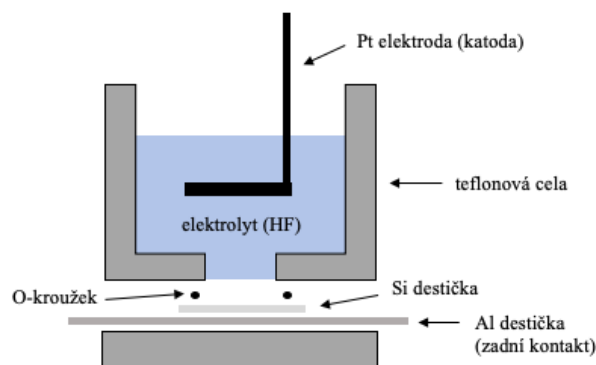
Pokud se do struktury přidají atomy III. A skupiny jako bor, hliník nebo galium, které mají pouze tři valenční elektrony, budou ve struktuře elektrony chybět a struktura bude obsahovat díry, které mohou rekombinovat s okolními vazebnými elektrony. Po rekombinaci zůstane po původním elektronu nová díra, která opět může rekombinovat s dalšími elektrony. Dalšími rekombinacemi se tyto díry pak mohou pohybovat celým krystalem jako volné nosiče náboje. V krystalu tak vzniknou nové energetické hladiny v blízkosti valenčního pásu, tzv. akceptorové hladiny. Tyto polovodiče nazýváme polovodiči p-typu.

2.2 Porézní křemík

Porézní křemík byl poprvé náhodně objeven manžely Uhlirovými v Bellových laboratořích v roce 1956, kteří se snažili vyvinout novou metodu pro čištění křemíkových desek²¹. Během leptání křemíku se na jeho povrchu objevovala tenká černá vrstva. Tento povrchový film byl nicméně tenkrát považován za nežádoucí vedlejší produkt leptání, a proto zůstal nevyužit a byl víceméně zapomenut. Materiál byl poté zkoumán několika vědeckými skupinami v 60. - 80. letech, které popsaly povrch pomocí IR spektroskopie a objevily porézní strukturu materiálu a její obrovský vnitřní povrch¹⁰. Díky velkému vnitřnímu povrchu tak našel porézní křemík využití například v elektrotechnice pro přípravu izolačních vrstev v integrovaných obvodech, jako prekurzor pro přípravu tenkých vrstev oxidů na povrchu křemíku a později jako citlivá vrstva v kapacitních chemických senzorech¹¹. Přelom nastal v roce 1991, kdy Cannham s Lehmannem a následně Gösele popsali viditelnou fotoluminiscenci porézního křemíku za pokojové teploty⁹. Tento objev způsobil bouřlivý zájem o porézní křemík ze strany vědců, zejména z hlediska možného využití v optoelektronice a chemických senzorech na bázi fotoluminiscence.

2.2.1 Elektrochemická příprava porézního křemíku

Porézní křemík je možné připravit elektrochemicky, anodickým leptáním monokrystalického křemíku v kyselině fluorovodíkové, za použití nízkých proudových hustot¹³. Elektrolytem je vodný roztok kyseliny fluorovodíkové, případně roztoky s přísadami organických látek. Elektrochemickou reakci lze provést ve dvou- nebo třielektrodové sestavě⁹. Využívány jsou leptací cely různých konstrukcí vyrobené z materiálu odolávajícímu působení kyseliny fluorovodíkové. Pro tento účel jsou nejvhodnější cely vyrobené z teflonu. Schéma takové cely je na obrázku 4.



Obr. 4: Schéma teflonové leptací cely¹⁴

V případě dvoelektrodové cely je pracovní elektrodou anoda, kterou tvoří leptaná křemíková deska¹⁰. Jako katoda se pak nejčastěji používá elektroda z ušlechtilého kovu například platiny nebo zlata. Katodová reakce se samotného rozpouštěcího procesu neúčastní. Na katodě se během elektrochemické reakcí vyvíjí vodík podle reakce:

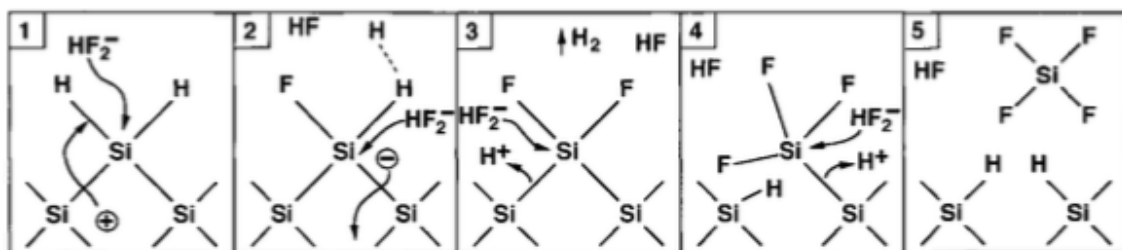


Reakční mechanismus anodické oxidace stále není přesně objasněn. Existuje řada modelů. Předpokládá se, že pro proces leptání je stěžejní přítomnost fluoridových iontů a kladných nosičů náboje (děr). Jako nejpravděpodobnější se předpokládá mechanismus podle Lehmana a Göseleho^{6,20}. Podle něj je možné anodické rozpouštění křemíku popsat mechanismem tzv. divalentního elektrochemického rozpouštění¹⁰. Celou elektrochemickou reakci je možné vyjádřit rovnicí:



Navržený mechanismus je takový, že v první fázi reakce dochází k zachycení díry atomem Si, který je pak snadno napadnutelný částicí HF_2^- . Elektrochemickou reakcí jsou odtrženy atomy H a nahrazeny atomy F. Atomy H odcházejí z povrchu ve formě H_2 . V další fázi reakce pak dochází k odstraňování vazeb Si-F a tvorbě povrchu terminovaného vazbami Si-H. Tato reakce je poměrně překvapivá vzhledem k tomu, že vazba Si-F je mnohem silnější a stabilnější než vazba Si-H. Tato skutečnost se vysvětluje tím, že v prostředí silně elektronegativních fluoridových iontů dochází k polarizaci atomů křemíku na povrchu, a tedy oslabení Si-Si vazeb.

Atomy Si jsou pak snadno napadnutelné. Reakcí tedy dochází k postupné fluoraci Si atomů a po nukleofilním ataku částice HF_2^- dojde k odtržení částice SiF_4 , která za sebou nechá atomy Si terminované vazbami Si-H. Schéma této reakce je v obrázku 5.



Obr. 5: Schéma anodického leptání křemíku: zachycení díry atomem Si a nukleofilní atak HF_2^- (1), postupná fluorace atomu Si za oslabení křemíkových vazeb (2)(3)(4) a následné odtržení částice SiF_4 (5) ¹⁰

Při reakci je dobré zajistit odstraňování bublinek vznikajícího vodíku. Z toho důvodu je vhodné použít pro přípravu roztok s přídavkem methanolu, nebo ethanolu, které zamezují ulpívání bublinek vodíku na povrchu. Alkoholy rovněž snižují povrchové napětí elektrolytu, což usnadňuje pronikání elektrolytu do tvořících se pórů¹⁴. Odstraňování vodíku může být zajištěno také prouděním nebo promícháváním elektrolytu během reakce¹⁰.

Při vyšších proudových hustotách probíhá elektrochemická reakce jiným mechanismem a nedochází k tvorbě pórů¹⁰. Na povrchu křemíku dochází k tvorbě oxidu a reakce pak probíhá jako tzv. tetravalentní elektrochemické rozpouštění. U ještě vyšších proudových hustot pak dochází k homogennímu odleptávání křemíkové vrstvy. Mechanismus je rovněž odlišný při leptání křemíkových desek typu n. Vzhledem k tomu, že u n-typu jsou díry minoritním nosičem náboje, je nutné, aby probíhala reakce za osvětlení¹⁴.

Vysvětlení toho, jak dochází k samotné iniciaci tvorby pórů a jejich šíření není dodnes jednoznačné a existuje řada teorií¹³. Jednou z teorií je, že vznik pórů souvisí právě s vznikajícím vodíkem. Předpokládá se, že atomy vodíku odtržené z povrchu jsou schopné difundovat do povrchové vrstvy a podpořit vznik povrchových defektů. V místech těchto defektů pak dochází k snadnějšímu pronikání elektrolytu, a tak vzniku pórů. K šíření a prohlubování pórů pak pravděpodobně dochází v důsledku silného zakřivení v místech vznikajících pórů⁹. V okolí silně zakřiveného povrchu dochází k vzniku prostorově omezeného elektrického pole, které přitahuje díry. Na těchto místech pak dochází přednostně k elektrochemickému leptání.

2.2.2 Struktura a vlastnosti porézního křemíku

Vzhledem je porézní křemík černý, šedý nebo hnědý materiál¹⁶. Při bližším zkoumání, například pomocí FTIR mikroskopie nebo SEM mikroskopie je povrch Si (100) pokrytý póry vycházejícími kolmo k povrchu křemíkové desky. Porozita této vrstvy je charakteristickou vlastností porézního křemíku a můžeme ji definovat jako procentuální frakci odleptané vrstvy²⁰. Porozitu je možné stanovit gravimetricky nebo pomocí elektronové mikroskopie. Porézní křemík má velký vnitřní povrch. Celková plocha se může pohybovat od $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ u makroporézních vzorků až do $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ v mikroporézních vzorcích. Póry můžeme klasifikovat na základě jejich šířky⁹. Tato klasifikace je uvedena v tabulce 1.

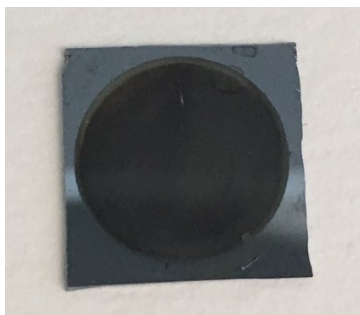
Tab. 1: Klasifikace velikosti póru podle IUPAC ⁹

póry	šířka pórů
mikropóry	$< 2 \text{ nm}$
mezopóry	$2 - 50 \text{ nm}$
makropóry	$> 50 \text{ nm}$

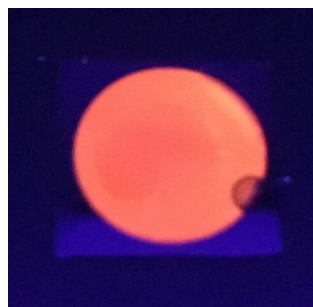
Leptáním křemíkových desek v závislosti na podmínkách přípravy vznikají vrstvy různého typu²⁰. Morfologie pórů je závislá na dopantech křemíku a na orientaci krystalografických rovin¹⁶. Póry mají největší tendenci tvořit se podél krystalografické roviny (100), takže je běžné připravovat porézní křemík právě z takto orientovaných krystalů⁹. Póry mohou být uzavřené, ale může docházet i k jejich větvení. U mikroporézních vzorků jsou běžné póry válcového průřezu. U mezo a makroporézních vzorků pak mohou vznikat v případě (100) orientovaných vzorků póry čtvercového průřezu, v případě (111) orientovaných vzorků póry trojúhelníkového průřezu.

V porézní struktuře jsou přítomny nanokrystaly křemíku⁶. Vzhledem k přítomnosti těchto útvarů se řadí porézní křemík mezi nanostrukturní materiály, tj. materiály obsahující částice, jejichž velikost je v rozmezí jednotek až desítek nanometrů⁵. Právě přítomností těchto nanostrukturních útvarů se porézní křemík odlišuje od krystalického křemíku. Oproti krystalickému křemíku vykazuje porézní křemík odlišné fyzikální vlastnosti, zejména posun fotoluminiscence do viditelné části spektra a nárůst jejího kvantového výtěžku o několik řádů. Tato luminiscence je viditelná při osvětlení porézního křemíku zdrojem UV záření (viz obr. 6).

(A)



(B)



Obr. 6: Porézní křemík na křemíkové destičce (A) a fotoluminiscence porézní vrstvy po excitaci UV světlem (B)

Chemické složení povrchu je možné identifikovat pomocí infračervené spektroskopie¹⁷. Čerstvě připravená porézní vrstva je pokryta SiH , SiH_2 a SiH_3 vazbami. Částečně se na povrchu mohou objevovat i vazby Si-O a Si-F , které jsou ale minoritní. U oxidovaného porézního křemíku pak můžeme identifikovat zvýšený výskyt Si-O a Si-OH vazeb. Tyto vazby se vyskytují i na vzorcích porézního křemíku vystavených delšímu působení vzdušného kyslíku.

Povrch porézního křemíku je poměrně hydrofobní²⁹. Vzhledem k přítomnosti Si-H a vazeb může působit porézní křemík redukčně. Ve srovnání s krystalickým křemíkem jsou jeho redukční vlastnosti silnější, pravděpodobně vzhledem k velkému povrchu. Porézní křemík reaguje s většinou oxidačních činidel a je schopný redukovat rozpouštědla obsahující kyslík. K reakci s vodou dochází vzhledem k hydrofobnímu charakteru PS v plynné fázi. Reakcí vzniká oxid křemičitý a vodík. Slabší oxidační činidla přednostně napadají labilnější Si-Si vazby, a zavádí tak do struktury vazby Si-O . Oxidace vazeb Si-H vyžaduje silnější oxidační činidla nebo vyšší teploty. Pro řadu aplikací lze povrch PS chemicky modifikovat. Modifikované povrchy pak vykazují díky přítomnosti různých vazeb jiné fyzikální a chemické vlastnosti. Nejběžnější z možností je cílená oxidace povrchu za použití silných nebo slabých oxidačních činidel, díky které se výrazně zvýší počet povrchových Si-O vazeb a stoupne hydrofilita povrchu. Oxidaci je možno provést i elektrochemicky nebo termicky¹⁷. Povrch je dále možné modifikovat za použití halogenů, anorganických kovových solí nebo organických látek.

2.2.3 Luminiscence porézního křemíku

Jako fotoluminiscenci v pevných látkách označujeme zpětnou rekombinaci elektronu a díry za vyzáření fotonu⁵. U polovodičů s přímým přechodem je zpětná zářivá rekombinace z hlediska symetrie dovolený jev. U krystalického křemíku, který je polovodičem s nepřímým zakázaným pásem je tato rekombinace však málo pravděpodobným procesem. Fotoluminiscence krystalického křemíku je velmi malá a pozorovatelná pouze za velmi nízkých teplot.

V případě porézního křemíku je však možné pozorovat fotoluminiscenci ve viditelné části spektra za pokojové teploty¹⁹. Porézní křemík luminiskuje v rozmezí IR oblasti až po blízkou UV oblast spektra v závislosti na způsobu přípravy, morfologii povrchu, teplotě a jiných parametrech. U čerstvě připraveného PS je výrazný fotoluminiscenční pás s poměrně dlouhou dobou dohasínání v oblasti 560-860 nm, tedy v červené oblasti spektra. Tento pás se nazývá S-pás. U oxidovaných povrchů PS byl později pozorován pás v modré oblasti spektra kolem 415-570 nm s velmi krátkou dobou dohasínání. Tento pás nazýváme F-pás.

Pro vznik viditelné fotoluminiscence byla navržena řada mechanismů^{5,21}. Jedním ze základních mechanismů vzniku viditelné fotoluminiscence je tzv. kvantový rozměrový jev. Tento jev se projevuje u částic v prostoru, jehož rozměry jsou již srovnatelné s vlnovou délkou samotných částic. Elektron v krystalu je z hlediska pásové struktury možné popsat jako částici umístěnou v potenciálové jámě šířky L (cit.⁵). Řešením Schrödingerovy rovnice jsou vlnové funkce ve tvaru:

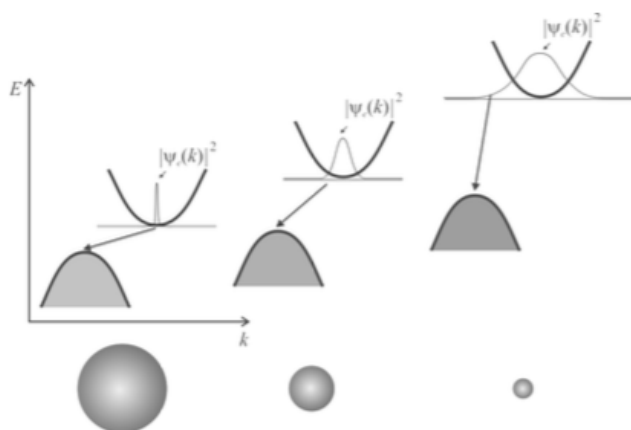
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad (5)$$

kde n je kvantové číslo⁴. Na základě řešení může elektron nabývat energií podle vztahu:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} n^2 \quad (6)$$

Se zmenšujícím se rozměrem potenciálové jámy se tak posouvají energie k vyšším

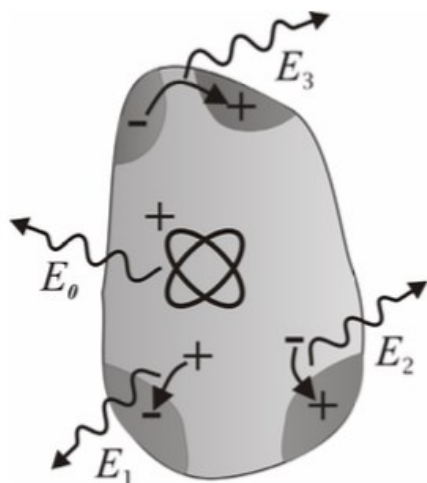
hodnotám⁵. Při zmenšování rozměrů krystalu rovněž dochází k lokalizaci elektronů. Z hlediska Heisenbergových relací neurčitostí je prostorová lokalizace spojena s delokalizací vlnové funkce v k -prostoru. To vede k výraznému zvětšení pravděpodobnosti přímých elektronových přechodů, což má za následek posun fotoluminiscence z infračervené oblasti do viditelné. Kvantový rozměrový jev je znázorněn v obrázku 7. Kvantový rozměrový jev dobře popisuje vznik luminiscence křemíku ve viditelné oblasti světla, nicméně není možné pomocí něho vysvětlit závislost fotoluminiscence na povrchových vlastnostech materiálu⁷.



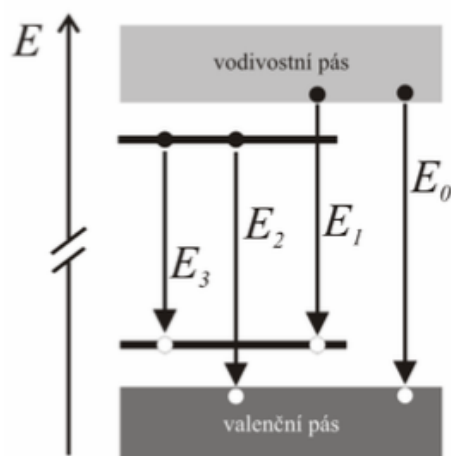
Obr. 7: Kvantový rozměrový jev pro polovodič s nepřímým zakázaným pásem⁵

Druhým navrženým mechanismem pro vysvětlení chování viditelné fotoluminiscence je vliv povrchových stavů⁵. Tento mechanismus vychází z předpokladu, že viditelná luminiscence je dána povrchovými stavy na nanokrystalech křemíku. Povrchové atomy jsou vystaveny jinému působení než atomy uvnitř nanokrystalu. Vazby mezi povrchovými atomy na povrchu nanokrystalů jsou vlivem nepravidelnosti povrchu různě deformovány a nataženy⁸. Na povrchu nanokrystalu vznikají pak defekty, což přispívá k vzniku nových energetických hladin v zakázaných pásech. Elektrony a díry zachycené na těchto energetických hladinách pak mohou přispívat k zářivé rekombinaci a vzniku luminiscence při nižších hodnotách energie, než je energie rekombinace elektron-díra⁵ (viz obr. 8). Povrchové stavy tak přispívají k snižování energetického rozdílu, a tedy k červenému posuvu luminiscence²¹. V závislosti na morfologii povrchu, a tedy množství povrchových stavů, pak vykazuje PS různou fotoluminiscenci. U oxidovaných vzorků PS se předpokládá, že luminiscence v modré oblasti spektra pochází od povrchových stavů lokalizovaných na povrchové vrstvě oxidu křemičitého^{6,7}.

(A)



(B)



Obr. 8: Elektronové rekombinace na povrchu krystalu (A) a vzniklé energetické hladiny v zakázaném pásu (B) ⁵

Intenzita fotoluminiscence je ovlivněna interakcí povrchu s chemickými látkami, které se mohou na povrch porézního křemíku reverzibilně nebo ireverzibilně vázat¹⁸. Důsledkem této vazby je zeslabení fotoluminiscence, tzv. zhášení. Reverzibilního zhášení fotoluminiscence v důsledku vazby chemické látky na povrch PS je možné využít pro konstrukci senzorů chemických látek na principu zhášení fotoluminiscence.

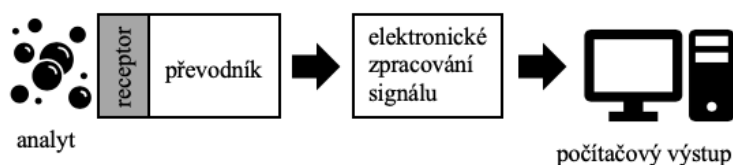
2.3 Senzory

S pojmem senzor se setkáváme v dnešní době velmi často²⁵. Většinou se jako senzor definuje zařízení, které detekuje nebo měří určitou veličinu a tu převádí na vyhodnotitelný výstup. Měřená veličina může být fyzikální (tlak, teplota, napětí, průtok) nebo chemická (koncentrace, aktivita). Pro analytickou chemii a chemii obecně jsou nejdůležitějšími senzory reagující na chemické veličiny, tzv. chemické senzory.

2.3.1 Chemické senzory

Chemický senzor je možné definovat jako zařízení, které převádí chemickou informaci o určité látce na analyticky využitelný výstup²⁴. Takové senzory je možné nejčastěji použít pro detekci a měření koncentrací chemických látek. Chemické senzory je možné dělit podle druhu měřené veličiny například na senzory optické, elektrochemické, vodivostní a jiné^{25,30}. Rovněž můžeme chemické senzory dělit podle toho, v jaké fázi se měřený analyt nachází.

Chemický senzor se skládá z několika částí²⁴. Pro senzor nejdůležitější je samotná senzorová vrstva, tzv. receptor, na které dochází ke styku měřeného prostředí se senzorem. Receptorem je většinou tenká vrstva látky, která je schopná reagovat na přítomnost analytu v důsledku chemické reakce (katalýza, oxidace) nebo fyzikální změny (změna teploty, změna elektrických vlastností). Další součástí senzoru je pak tzv. převodník, který převádí informaci o změně v receptoru na měřitelnou fyzikální veličinu, v dnešní době nejčastěji elektrickou. Někdy může být receptor i převodník jedním prvkem. Elektrický signál z převodníku je pak elektronicky zpracován (zesílení, integrace) a následně převeden na analogové napětí³⁰. Tyto informace mohou pak být počítačově převedeny na číslcová data, která je možné vyhodnotit. Schéma takového senzoru je v obrázku 9.



Obr. 9: Schéma chemického senzoru a jeho jednotlivých částí²⁴

2.3.2 Chemické senzory na bázi porézního křemíku

Porézní křemík je možné vzhledem ke svému velkému povrchu využít jako aktivní vrstvu chemických senzorů plynných látek^{12,18}. Porézní křemík reaguje na plynné látky změnami mnoha vlastností, jako je kapacita, odpor, reflektivita a jiné. Nejstudovanějšími senzory na bázi PS jsou senzory na principu změny fotoluminiscence.

Při optické excitaci s nízkou hodnotou hustoty výkonu ($P \leq 1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) vykazuje porézní vrstva stabilní fotoluminiscenci, jejíž intenzitu je možné měřit. Pro samotnou sensorovou aplikaci je stěžejní, že při adsorpci některých plynných a kapalných látek na povrch porézního křemíku dochází k reverzibilnímu zhášení fotoluminiscence, které je úměrné koncentraci adsorbované látky¹⁸. Přidání určité koncentrace analytu se projeví poklesem intenzity fotoluminiscence. Průběh zhášení je možné popsat přibližně exponenciální závislostí:

$$I(t) = I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (7)$$

kde I_0 je počáteční intenzita a β je parametr v rozmezí 0,4-1, v závislosti na teplotě a porositě¹⁰. Změny signálu lze využít k analytickému vyhodnocení sensorových parametrů a kvantitativních údajů o analytu. Ke zhášení dochází u většiny organických a anorganických látek²⁹. Jistý vliv na míru zhášení má polarita látky. Polární organická rozpouštědla značně zháší fotoluminiscenci, naopak u nepolárních rozpouštědel je zhášení malé.

Vlastnosti receptoru je možné ovlivnit chemickou modifikací (funkcionalizací) jeho povrchu¹⁸. Změna povrchových vazeb má vliv na afinitu porézní vrstvy k analytům, a tedy i na výslednou míru zhášení fotoluminiscence. Různou chemickou modifikací je tedy možné připravit sensorové prvky s různými rozpoznávacími vlastnostmi. Každý sensorový prvek pak dává odlišnou odezvu na určitý analyt. Takový soubor sensorových prvků různých vlastností nazýváme sensorové pole³¹. Na principu sensorových polí se sensorovými prvky s různou selektivitou je založena funkce tzv. elektronických nosů a jazyků. Ty fungují tak, že se změří sensorové odezvy od souboru sensorových prvků na neznámou směs látek. Získaná multidimenzionální data se pak matematicky zpracují pomocí statistických metod jako je analýza lineárního diskriminantu (LDA) nebo analýza principiálních komponent (PCA). Zpracovaná data se pak srovnají se vzorovými daty, na základě čehož je pak možné

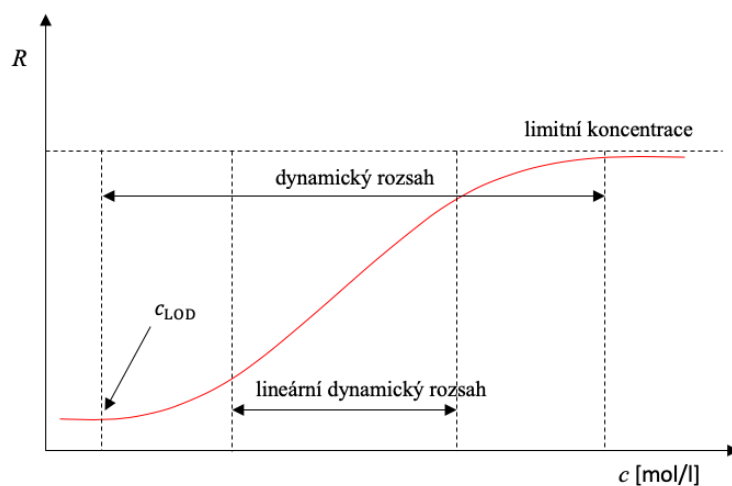
identifikovat měřenou látku. Tuto metodu je možné použít jak pro kvalitativní měření, tedy identifikaci směsi, tak i pro kvantitativní měření.

2.3.3 Parametry chemických senzorů

Základní, co nás u chemických senzorů zajímá, je to, na jaký druh látek reagují²⁴. Z tohoto hlediska je možné určovat jejich selektivitu, případně specifitu na sledované chemické látky. Pokud senzor reaguje pouze na určitou skupinu látek, pak říkáme, že je skupinově **selektivní**. Pokud reaguje dokonce pouze na jedinou určitou látku, nazýváme jej **specifický**.

Výstup, který získáme z měřicího zařízení nazýváme senzorovou odezvou. Ta se skládá ze samotného měřeného signálu, který odpovídá změnám způsobeným přítomností analytu, a pak tzv. šumu, který je způsoben jinými vlivy²³. Šum se nejčastěji projevuje jako oscilace měřeného signálu²⁶. Jednak se může jednat o tzv. inherentní šum, který pochází z měřicího obvodu, a pak interferenční šum způsobený vnějšími vlivy. Inherentní šum je nejčastěji způsoben zesilovači proudu, případně vnitřními odpory a elektronikou. Interferenční šum je pak projevem nejrůznějších okolních vlivů, jako jsou poruchy v síťovém napětí, mechanické vlivy, teplota a jiné. Šum může mít více složek²⁷. Šum, jehož velikost je v daném intervalu konstantní, a celková suma je nulová, nazýváme bílý šum. Šum, jehož velikost není konstantní, pak nazýváme náhodný. Náhodný šum se nejčastěji projevuje jako výstřelové pulsy. V případě, že šum vykazuje časovou závislost, označujeme ho jako drift. Pro senzor je žádoucí, aby byl šum senzorové odezvy co nejmenší²³.

Pro vyhodnocení je důležité naměřenou senzorovou odezvu převést na kalibrační křivku, která vyjadřuje právě závislosti měřené veličiny na koncentraci²⁶. Nejmenší možnou koncentraci, kterou je schopný senzor zachytit, nazýváme **detekčním limitem** (c_{LOD}). Pro určitou koncentraci dosáhne senzorová odezvy limitní hodnoty, při jejímž překročení se dále signál nemění. Limitní hodnotu nazýváme **stavem nasycení**. Celý interval hodnot mezi detekčním limitem a stavem nasycení vymezuje použitelnou oblast pro vyhodnocování a nazýváme jej **dynamickým rozsahem senzoru**^{22,24}. V oblasti, kde je závislost přibližně lineární mluvíme o **lineárním dynamickém rozsahu**²⁷. Příklad kalibrační křivky s vyznačenými charakteristikami je v obrázku 10.



Obr. 10: Příklad vzorové kalibrační křivky s vyznačenými parametry

Obecnou závislost měřeného signálu R na koncentraci lze matematicky popsat polynomem:

$$R = a_0 + a_1c + a_2c^2 + a_3c^3 + \dots a_nc^n, \quad (8)$$

kde $a_0 - a_n$ jsou konstanty²². Ideálně můžeme popsat kalibrační křivku nebo její větší část lineárním vztahem:

$$R = S \cdot c \quad (9)$$

Směrnici S lineární části nazýváme **citlivostí** sensorového prvku. Citlivost sensorového prvku je možné definovat jako poměr změny hodnoty signálu ku změně koncentrace:

$$S = \frac{\Delta R}{\Delta c} \quad (10)$$

Detekční limit se pak stanovuje jako násobek velikosti šumu dělený citlivostí sensorového prvku, tedy:

$$c_{\text{LOD}} = \frac{n \cdot s}{S}, \quad (11)$$

kde s je velikost šumu a $n = 2 - 4$, podle hladiny významnosti²³.

U chemických senzorů je dále možné vyhodnocovat jejich dynamické parametry, tedy to, jak se odezva mění s časem²⁶. Časovou závislost změny signálu na čase je nejčastěji možné popsat pomocí diferenciální rovnice prvního řádu, jejíž řešení je ve tvaru exponenciální funkce:

$$R(t) = R_0[1 - \exp(-t/\tau)], \quad (12)$$

kde R_0 je konstanta charakterizující ustálený stav. Tvar odezvy je závislý na konstantě R_0 a časové konstantě τ . Časová konstanta popisuje rychlost změny signálu s časem.

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Během přípravy vzorků a jednotlivých měření byly použity chemikálie, které jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2: Použité chemikálie

název	vzorec	čistota	M [g · mol ⁻¹]	výrobce
kyselina fluorovodíková	HF	49 %-51 % p.p.	20,01	Lachema
peroxid vodíku	H ₂ O ₂	30 % p.a.	34,02	Penta
chlorid sodný	NaCl	p.a.		Lachema
chlorid železitý	FeCl ₃	p.a.	162,2	Sigma-Aldrich
chlorid měďnatý (dihydrát)	CuCl ₂	p.a.	170,48	Lachema
dusík	N ₂	čistota 4,6	14,01	Linde
methanol	CH ₃ OH	p.a.	32,04	Lachema
ethanol	C ₂ H ₅ OH	pro UV spektroskopii	46,07	Lachema
propanol	C ₃ H ₈ OH	p.a.	60,10	Lachema
butanol	C ₄ H ₁₀ OH	pro spektroskopii	74,12	Merck
diacetyl	(CH ₃ CO) ₂	p.a.	86,09	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -hexan	C ₆ H ₁₄	99 % pestiscan	86,18	Sigma-Aldrich
diethylether	CH ₃ OCH ₃	p.a.	74,12	Sigma-Aldrich
acetaldehyd	CH ₃ CHO	p.a.	44,05	Sigma-Aldrich
aceton	CH ₃ COCH ₃	p.a.	58,08	Lachema
dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	pro spektroskopii	84,03	Merck
trichlormethan	CHCl ₃	pro spektroskopii	119,38	Merck
benzen	C ₆ H ₆	pro spektroskopii	78,11	Merck
toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	pro UV spektroskopii	92,14	Lachema
nitrobenzen	C ₆ H ₅ NO ₂	p.a.	123,11	Lachema

Pro přípravu vzorků PS byly použity křemíkové desky, jejichž parametry jsou v tabulce 3.

Tab. 3: Parametry použitých křemíkových desek

d	$525 \pm 38 \mu\text{m}$
typ	p
dopant	bor
krystalové roviny	(100)
ρ_{el}	$6 - 12 \Omega \cdot \text{cm}$
výrobce	ON Semiconductor, Rožnov, ČR
datum výroby	10. dubna 2008

3.2 Příprava senzorových prvků na bázi porézního křemíku

Pro jednotlivá měření byly připraveny čtyři sady (série) vzorků PS. Jednalo se o série 2018_06, 2018_07, 2018_08 a 2019_01. Celkový přehled všech připravených vzorků je v dodatku A. Použité experimentální vybavení je v tabulce 4.

Tab. 4: Použité vybavení pro leptání křemíkových desek

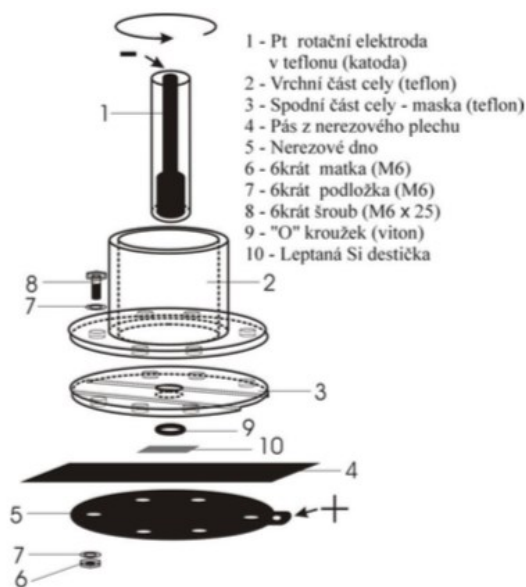
prvek	výrobce
teflonová leptací cela	vlastní výroba (doc. RNDr. I. Jelínek, CSc.)
rotační disková platinová elektroda	zakázková výroba
regulátor otáček	zakázková výroba (p. M. Dušek)
potenciostat	zakázková výroba (p. M. Dušek)

Vzorky porézního křemíku byly připravovány anodickým leptáním křemíkových desek. Pro přípravu vzorku byly použity kruhové desky monokrystalického křemíku, jejichž parametry jsou uvedeny v přehledu použitého vybavení. Z kruhové křemíkové desky byly pomocí diamantového řezáku vyříznuty čtvercové destičky o rozměrech přibližně $12 \times 12 \text{ mm}$. Na povrchu těchto destiček byly připravovány vzorky PS.

Před samotným leptáním byly destičky ponořeny na cca pět minut do roztoku kyseliny fluorovodíkové a ethanolu v objemovém poměru 1:2,5, aby se povrch očistil od mastnoty a jiných nečistot. Po očištění byl roztok slit, destičky byly opláchnuty v technickém lihu a destilované vodě a následně usušeny nad horkovzdušnou pistolí. Očištěná destička byla upevněna do teflonové cely (viz obr. 11). Po sestavení a sešroubování byla teflonová cela naplněna přibližně do poloviny leptacím elektrolytem. Jako elektrolyt byla použita směs kyseliny fluorovodíkové a ethanolu v objemovém poměru 1:2,5. Leptací cela s elektrolytem

byla upevněna do stojanu a do cely byla ponořena platinová rotační elektroda. Na potenciostatu byla nastavena hodnota proudu podle požadované proudové hustoty při leptání, byla zapnuta rotace elektrody a bylo zahájeno leptání. Na začátku leptání byla zaznamenána hodnota napětí. Během procesu leptání byl průběh napětí sledován pomocí softwaru LabVIEW (National Instruments, USA).

(A)



(B)



Obr. 11: Schéma použité leptací cely ³² (A) a snímek cely s rotační elektrodou (B)

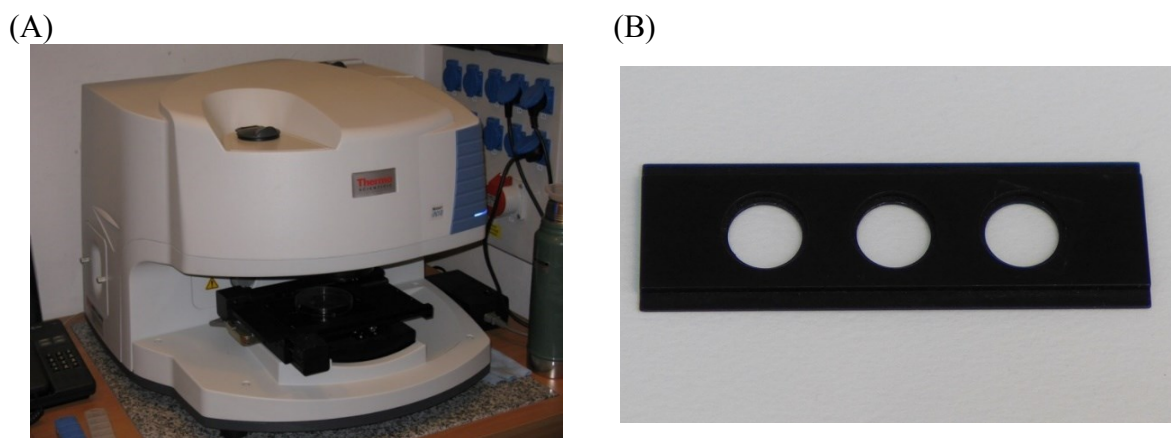
Série vzorků 2018_06, 2018_07 a 2018_08 byly připraveny z jedné křemíkové desky. Pro sérii 2019_01 byla pak použita nová křemíková deska. Při většině leptání byla použita proudová hustota $5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, která odpovídala při rozměrech leptací plochy (kroužek o průměru 1 cm) elektrickému proudu 3,927 mA. Pro některá měření byla použita proudová hustota $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, která odpovídala proudu 1,571 mA. Frekvence otáčení rotační platinové elektrody během všech leptání byla přibližně 20 otáček za s.

Povrchy některých vzorků byly po přípravě modifikovány. Byla používána oxidace povrchu a modifikace anorganickými solemi. Pro oxidaci povrchu byla použita směs peroxidu vodíku a ethanolu v objemovém poměru 1:2,5. Pro modifikaci anorganickými solemi byl použit 0,5M roztok příslušné soli s přídavkem ethanolu. Ethanol ve směsích sloužil k usnadnění pronikání modifikačního roztoku do porézního křemíku. Modifikace povrchu probíhala tak, že se do malé kádinky připravil funkcionalizační roztok, do kterého se připravený vzorek PS

ponožil a byl v něm ponechán několik hodin. Po vyndání z roztoku byl vzorek vysušen v exsikátoru nad silikagelem.

3.3 FTIR spektroskopie

Pro charakterizaci povrchu připraveného PS byla využita infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Pro měření infračervených spekter byl použit mikroskop Nicolet iN10 firmy Thermo Scientific (USA) (viz obr. 12). Měření spekter probíhalo za použití DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate) detektoru při pokojové teplotě, nebo MCT (Mercury Cadmium Tellurid) detektoru chlazeného kapalným dusíkem. Spektra a snímky byly zaznamenány pomocí softwaru OmnicPicta. Pro měření byla vybrána plocha (apertura) o rozměrech $150 \times 150 \mu\text{m}$. Počet skenů byl nastaven na 256. Spektrální rozsah přístroje byl $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, spektrální rozlišení bylo 8 cm^{-1} . Měření probíhala v transmisním modu. Při použití DTGS detektoru byl čas měření jednoho spektra 256 s, při použití detektoru MCT byl čas měření 51 s. Před začátkem měření spekter bylo vždy na referenční pozici mikroskopu změřeno nejdříve pozadí. Jako pozadí při měření byl použit vzduch. Během měření vzorku byl vždy pořízen snímek povrchu a následně bylo změřeno jeho spektrum. V programu Origin[®] byla z naměřených dat vytvořena spektra jako závislost absorbance na vlnočtu. Snímky povrchu byly upravovány a optimalizovány v programu Corel PHOTO-PAINT[®].



Obr. 12: Mikroskop Nicolet iN10 (A) a držák vzorků PS (B)

Měření byla provedena u všech sérií. U první a poslední série byla provedena vždy dvě měření. První měření spekter bylo provedeno s čerstvě připravenými vzorky, druhé pak po ukončení měření senzorových odezev se vzorky.

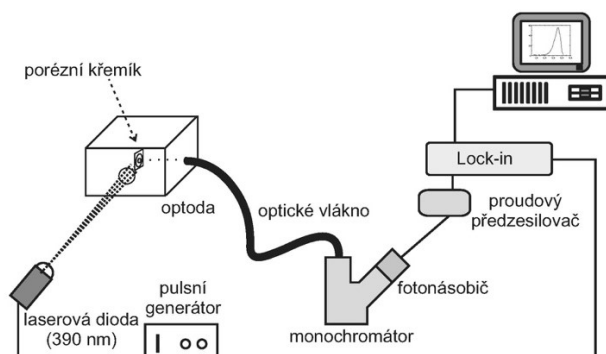
3.4 Fotoluminiscenční spektroskopie

Pro zkoumání velikosti fotoluminiscence připravených vzorků PS byla použita fotoluminiscenční spektroskopie. Pro měření luminiscenčních spekter vzorků byla použita aparatura podle schématu na obrázku 13. Přehled použitých součástí a prvků aparatury je v tabulce 5.

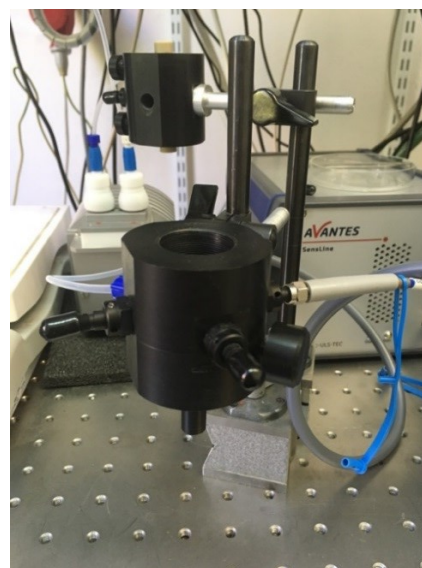
Tab. 5: Použité prvky v aparatuře pro měření fotoluminiscenčních spekter

prvek	výrobce
laserová dioda Flexpoint	Laser Components, Německo
emisní monochromátor HT20	Jobin Yvon, Francie
fotonásobič R9836	Hamamatsu, Japonsko
proudový zesilovač SR570	Stanford research systems USA
synchronní detektor Lock-in SR830	Stanford research systems, USA
hranový filtr OG2	Carl Zeiss, Německo
neutrální filtry	Carl Zeiss, Německo

(A)



(B)



Obr. 13: Schéma aparatury pro měření fotoluminiscence (A) a snímek držáku na vzorky PS (B)

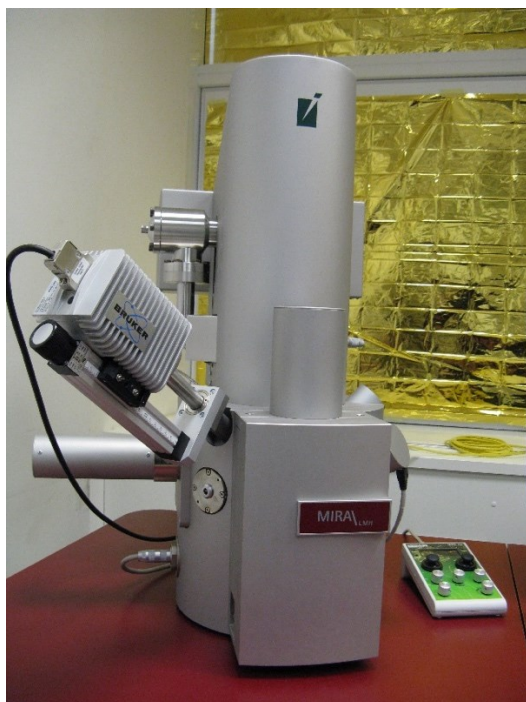
Vzorky byly umístovány do speciálního držáku (viz obr. 13). V něm byly vzorky umístěny tak, aby byl laserový paprsek fokusován na porézní vrstvu. Při měření byl vzorek excitován pomocí laserové diody o výkonu 5 mW, jejíž výkon byl neutrálními filtry zeslaben na 208 μ W nebo 15 μ W. Stopa budícího paprsku měla velikost cca 3 mm, hustota výkonu na vzorku byla

$69 \mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$, resp. $5 \mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}$. Emitované záření bylo pak pomocí optického vlákna vedeno do emisního monochromátoru. Luminiscence byla snímána do optického vlákna propojeného se vstupní štěrbinou monochromátoru. Analyzované záření bylo poté detekované chlazeným fotonásobičem. Signál byl zesílen v proudovém předzesilovači a zpracován v synchronních detektoru Lock-in. Experiment a sběr dat byly řízeny programem v prostředí LabVIEW.

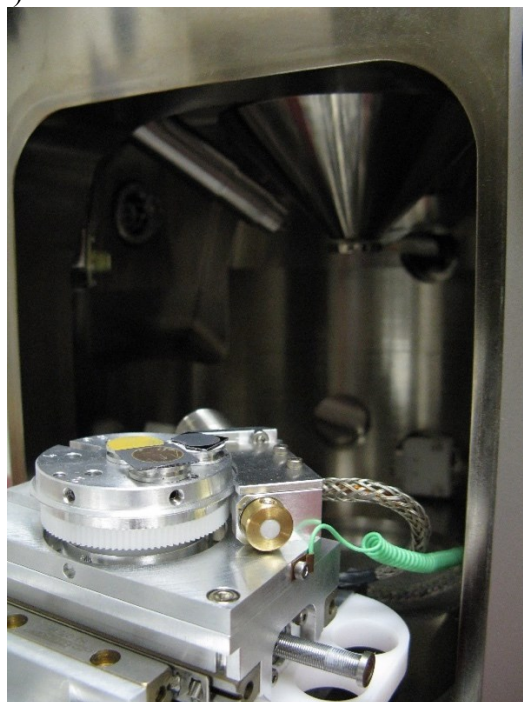
3.5 SEM mikroskopie

Pro zkoumání morfologie povrchu vybraných vzorků byl použit skenující elektronový mikroskop (SEM) ve fyzikálním praktiku na matematicko-fyzikální fakultě Univerzity Karlovy. Měření probíhalo na mikroskopu MIRA I od firmy TESCAN (viz obr. 14) za pomoci Mgr. Hany Kudrnové. Při měření byly použity detektory SE (secondary electrons) a BSE (backscattered electrons). Byla zkoumána morfologie povrchů připravených vzorků při různých zvětšeních. Pomocí mikroskopu bylo rovněž sledováno prvkové složení porézní vrstvy. Byly měřeny zejména obsahy křemíku a kyslíku, případně pak dalších prvků, pokud se jednalo o modifikované povrchy. Z těchto údajů byly sestaveny prvkové mapy povrchu.

(A)



(B)



Obr. 14: Elektronový mikroskop MIRA I (A) a držák vzorků v SEM mikroskopu (B)

Vzhledem k časové náročnosti měření elektronových spekter byly snímky a spektra pořízena pouze od vybraných pěti vzorků PS.

3.6 Měření sensorové odezvy vybraných analytů

Pro samotné měření sensorové odezvy byla použita pro tento účel speciálně vyrobená aparatura podle schématu na obrázku 15. Tato aparatura umožňuje snímat současně signál od 1-8 sensorových prvků. Použité součásti této aparatury jsou v tabulce 6.

Tab. 6: Použité prvky v aparatuře pro měření sensorové odezvy

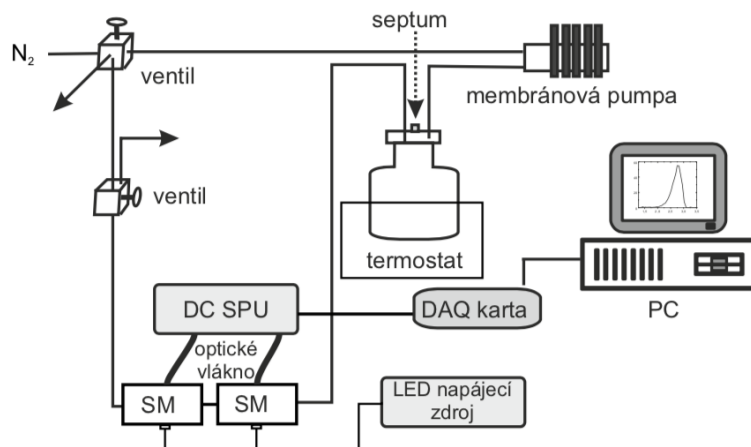
prvek	výrobce
termostat WNE7	Memmert, Německo
dávkovací lahev	Simax, Česká republika
membránová pumpa M401	Labicom, Česká republika
budící LED dioda VL390-5-15	Roithner Lasertechnik, Rakousko
optické vlákno	Optovit Jihlava, Česká republika
detekční fotodiody S2386-44K	Hamamatsu, Japonsko
optický hranový filtr OG2	Carl Zeiss, Německo
elektronický modul	Elektronické řídicí a regulační systémy, Klášterec nad Ohří, ČR

Aparatura se skládá z dávkovací skleněné láhve o objemu 1,2 l umístěné v termostatu. Z láhve je vývod přes membránovou pumpu do sensorového pole (viz obr. 15). Ze sensorových modulů je vývod zpět do dávkovací láhve. Sensorové pole se skládá z nezávislých modulů, do kterých jsou umísťovány jednotlivé vzorky PS (viz obr. 15 a 16). Jeden modul s vzorkem tvoří jeden sensorový prvek. Pro naše měření byly použity čtyři moduly. Moduly jsou vyrobeny z nerezové oceli. Do modulů je umístěna budící LED dioda, která slouží k excitaci vzorku. K snímání intenzity fotoluminiscence slouží pak fotodioda. Signál z fotodiody je veden optickým vláknem do elektronického modulu, kde je zpracován. Měření je kontrolováno programem LabVIEW.

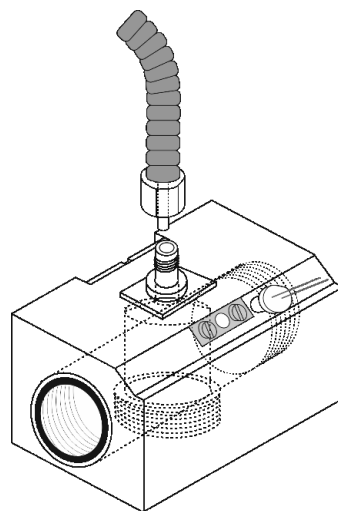
Celá aparatura je uzavřena přes dva spojené trojcestné ventily, které umožňují přepínání dvou okruhů. Při měření sensorové odezvy je třeba, aby analyt cirkuloval uvnitř aparatury. Ventily jsou pak nastaveny tak, aby aparatura tvořila uzavřený okruh. Po skončení měření sensorové odezvy je třeba z aparatury analyt odstranit. K tomu slouží druhý okruh. Pro odstranění analytu se přenastaví trojcestné ventily tak, aby byla celá aparatura průchozí. První ventil se spojí s přívodem nosného plynu a druhý ventil s vývodem ven z aparatury. V této

sestavě je aparaturu možné profukovat nosným plynem, který unáší analyt ven z aparatury.

(A)

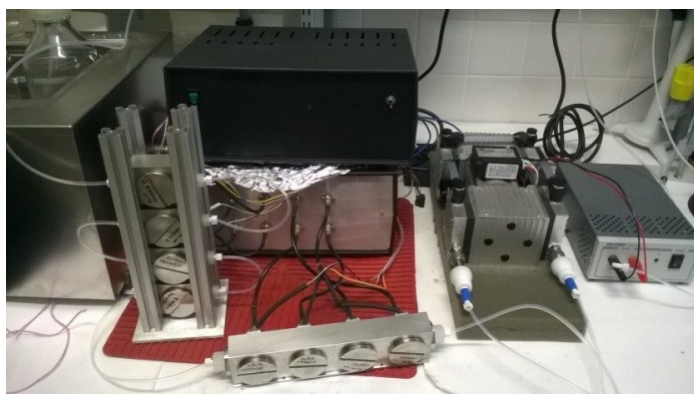


(B)

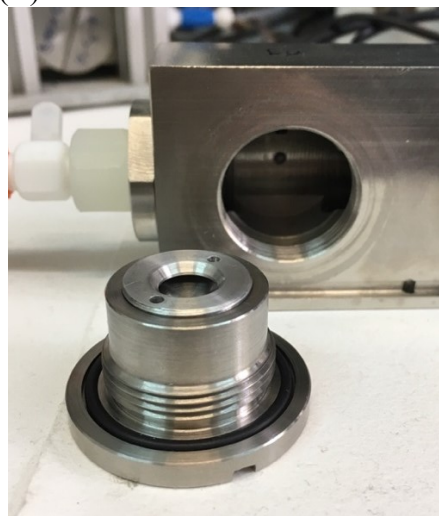


Obr. 15: Schéma aparatury pro měření fotoluminiscenční sensorové odezvy (A) a schéma měřicího modulu (B)

(A)



(B)



Obr. 16: Aparatura pro měření fotoluminiscenčních sensorových odezev (A) a detail měřicího modulu s držákem na vzorek (B)

Na začátku měření vykazují sensorové prvky přibližně konstantní hodnotu fotoluminiscence I_0 . Při měření sensorové odezvy jsou měřeny změny intenzity signálu jednotlivých sensorových prvků, které jsou v kontaktu s odpařeným analytem. Kapalným analyt je nastříknut do uzavřeného okruhu v aparatuře do proudu nosného plynu. Po nástřiku se analyt rychle odpaří a nosným plynem je veden do sensorového pole k jednotlivým sensorovým prvkům. Po adsorpci analytu na povrch senzoru dochází k poklesu měřené intenzity fotoluminiscence. Intenzita se následně ustálí na nové hodnotě I_1 , která by měla být optimálně

nižší než původní intenzita I_0 . Dalším přídavkem analytu a jeho adsorpcí na povrch senzoru dochází k dalšímu poklesu. Tento postup je možné opakovat, dokud je odezva měřitelná. V případě, že se dosáhne stavu nasycení, nedochází již k dalším změnám signálu se stoupající koncentrací.

Při našich měřeních byla láhev v termostatu temperována na 50 °C. Pro měření byly použity různé kapalné analyty. Jako nosný plyn byl použit dusík. Před každým měřením byl otevřen trojcestný ventil a aparatura byla profukována dusíkem po určitou dobu, dokud nebyla intenzita konstantní. Poté bylo zahájeno měření. Byl uzavřen trojcestný ventil, aby aparatura tvořila uzavřený cyklus a byla zapnuta membránová pumpa. V pravidelných intervalech, nejčastěji pětiminutových, bylo pak přes septum do lahve pomocí Hamiltonovy stříkačky dávkováno požadované množství kapalného analytu. Množství analytů se pohybovala v rozmezí 2-500 μl . Po ustálení sensorové odezvy byl do lahve nastříknut další analyt. Tento postup byl pak několikrát opakován. Po skončení měření byla vypnuta membránová pumpa a byly přenastaveny ventily. Aparatura byla pak profukována proudem dusíku, dokud nebyl veškerý adsorbovaný analyt odstraněn z pórů PS a odezva nedosáhla neměnné hodnoty jako na začátku měření, aby mohlo být provedeno další měření.

3.7 Měření vícesložkových směsí

Při pozdějších měřeních byly měřeny sensorové odezvy na vícesložkové směsi látek. Při měření byly srovnávány sensorové odezvy na směsi o různých složeních. Měření probíhalo tak, že od připravené směsi byly změřeny dvě sensorové odezvy na přídavek 10 μl v intervalu asi 5 minut. Každé měření bylo provedeno dvakrát, aby mohla být srovnána.

3.7.1 Směsi alkoholů

Pro měření bylo připraveno pět směsí methanolu a ethanolu, každá o objemu 2 ml s různým objemovým poměrem alkoholů. Pro možnost srovnání byly změřeny i odezvy na samotný ethanol. Složení připravených směsí je v tabulce 7.

Tab. 7: Složení připravených směsí methanolu a ethanolu

φ_{MeOH} [obj. %]	V_{MeOH} [ml]	V_{EtOH} [ml]	c_{MeOH} [mol · dm ⁻³]	c_{EtOH} [mol · dm ⁻³]
0	0,0	1,0	-	-
10	0,2	1,8	2,46	15,3
20	0,4	1,6	4,91	13,6
30	0,6	1,4	7,37	11,9
40	0,8	1,2	9,83	10,2
50	1,0	1,0	11,6	8,52

3.7.2 Modelové roztoky lihovin

Pro další měření byly připraveny modelové roztoky lihovin s přidavkem methanolu. Jako modelové roztoky byly připraveny směsi methanolu, ethanolu a vody. Modelový roztok měl představovat 40% lihovinu, ve které byl obsažen v různých koncentracích methanol.

Do vialek bylo připraveno pět směsí, každá o celkovém objemu 2 ml. V jednotlivých směsích se měnilo alkoholové složení. Obsah vody zůstal pro všechny směsi stejný. Složení připravených směsí je v tabulce 8.

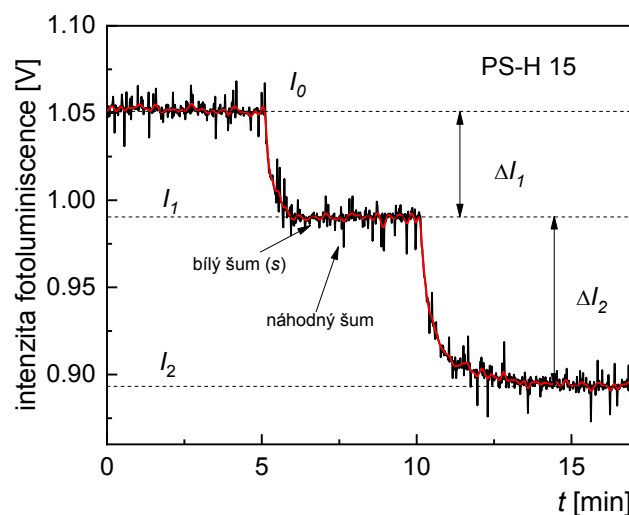
Tab. 8: Složení připravených modelových roztoků lihovin

φ_{MeOH}^* [obj. %]	V_{MeOH} [ml]	V_{EtOH} [ml]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [ml]	c_{MeOH} [mol · dm ⁻³]	c_{EtOH} [mol · dm ⁻³]	$c_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol · dm ⁻³]
0	0,00	0,8	1,2	0,00	6,82	33,2
10	0,08	0,72	1,2	0,98	6,13	33,2
20	0,16	0,64	1,2	1,97	5,45	33,2
30	0,24	0,56	1,2	2,95	4,77	33,2
40	0,32	0,48	1,2	3,93	4,09	33,2

* objemový zlomek vyjadřuje procentuální obsah methanolu vzhledem k celkovému obsahu alkoholů (0,8 ml)

3.8 Vyhodnocování sensorových odezev

Naměřená data byla exportována do programu Origin[®]. Z naměřených dat byly sestaveny grafy průběhu sensorové odezvy v čase. V případě většího šumu byla odezva vyhlazena pomocí Fourierovy transformace. Příklad takové naměřené sensorové odezvy je v obrázku 17.



Obr. 17: Vzorová sensorová odezva sensorového prvku PS-H 15 na směs ethanol:voda s vyznačenými intenzitami, červeně je vyznačená vyhlazená křivka

Byly odečteny jednotlivé intenzity fotoluminiscence $I_0 - I_n$. Pro každou odezvu byl dále vypočten rozdíl počáteční a konečné intenzity ΔI_n (viz obr. 17).

Pro sestavení kalibračních závislostí byly vypočteny hodnoty relativního zhášení fotoluminiscence $I_{rel,n}$ pro každou odezvu jako poměr rozdílu intenzit ku počáteční intenzitě fotoluminiscence, tedy:

$$I_{rel,n} = \frac{\Delta I_n}{I_0} \quad (13)$$

Pro jednotlivé přídavky byly vypočteny koncentrace analytu v systému. Z relativních intenzit byla sestavena závislost relativního zhášení fotoluminiscence na koncentraci analytu v aparatuře. Pokud tato závislost byla v počátečním úseku rozumně lineární a bylo možné ji extrapolovat do nulové koncentrace, byla lineární část této závislosti z nuly proložena regresní

přímku. Podle rovnice regrese vygenerované softwarem byla určena citlivost S sensorového prvku jako směrnice přímky.

Pro stanovení detekčního limitu byla ze sensorových odezev odečtena velikost šumu. Jako velikost šumu byl brán rozdíl horní a spodní hodnoty „bílého“ šumu signálu v některé lineární části odezvy. Z velikostí šumu byla pak vypočtena hodnota sensorové odezvy odpovídající detekčnímu limitu (relativní zhášení na úrovni dvojnásobku šumu vzhledem k počáteční intenzitě):

$$R_{\text{LOD}} = \frac{2s}{I_0} \quad (14)$$

Detekční limit byl poté spočten jako koncentrace příslušející hodnotě R_{LOD} podle vztahu:

$$c_{\text{LOD}} = \frac{R_{\text{LOD}}}{S} \quad (15)$$

U měření vícesložkových směsí byly stanovovány časové konstanty τ sensorových odezev. Sensorová odezva byla proložena exponenciální křivkou ve tvaru:

$$I(t) = A + B \exp[-(t - t_0/\tau)] , \quad (16)$$

kde A a B jsou konstanty. Podle vygenerované rovnice exponenciální funkce byla pak stanovena příslušná časová konstanta pro každou odezvu.

4 Výsledky

4.1 Připravené vzorky

Při elektrochemickém leptání dochází v prvních minutách k prudkému poklesu napětí až o několik desítek voltů. V následujících minutách zůstává pak již do konce leptání napětí přibližně konstantní (viz obr.18). Počáteční pokles napětí je pro leptání dobrým ukazatelem toho, zda elektrochemické reakce probíhají zdárně. Pokud napěťová závislost odpovídala tomuto schématu, vznikla na povrchu křemíkové desky dobře odleptaná homogenní vrstva, která mohla být použita pro přípravu senzorových prvků. V případě, že napětí na počátku klesalo velmi zvolna, jen o pár jednotek voltů, poukazovalo to na nesprávně probíhající leptání křemíku, které mohlo být způsobeno vedlejšími reakcemi nebo na nedobře očištěné kontakty. Při takovém leptání většinou vznikaly nehomogenní vrstvy porézního křemíku nebo vrstvy s výraznými defekty. Takové vzorky nevykazovaly dobrou luminiscenci, aby mohly být použity pro přípravu senzorových prvků.

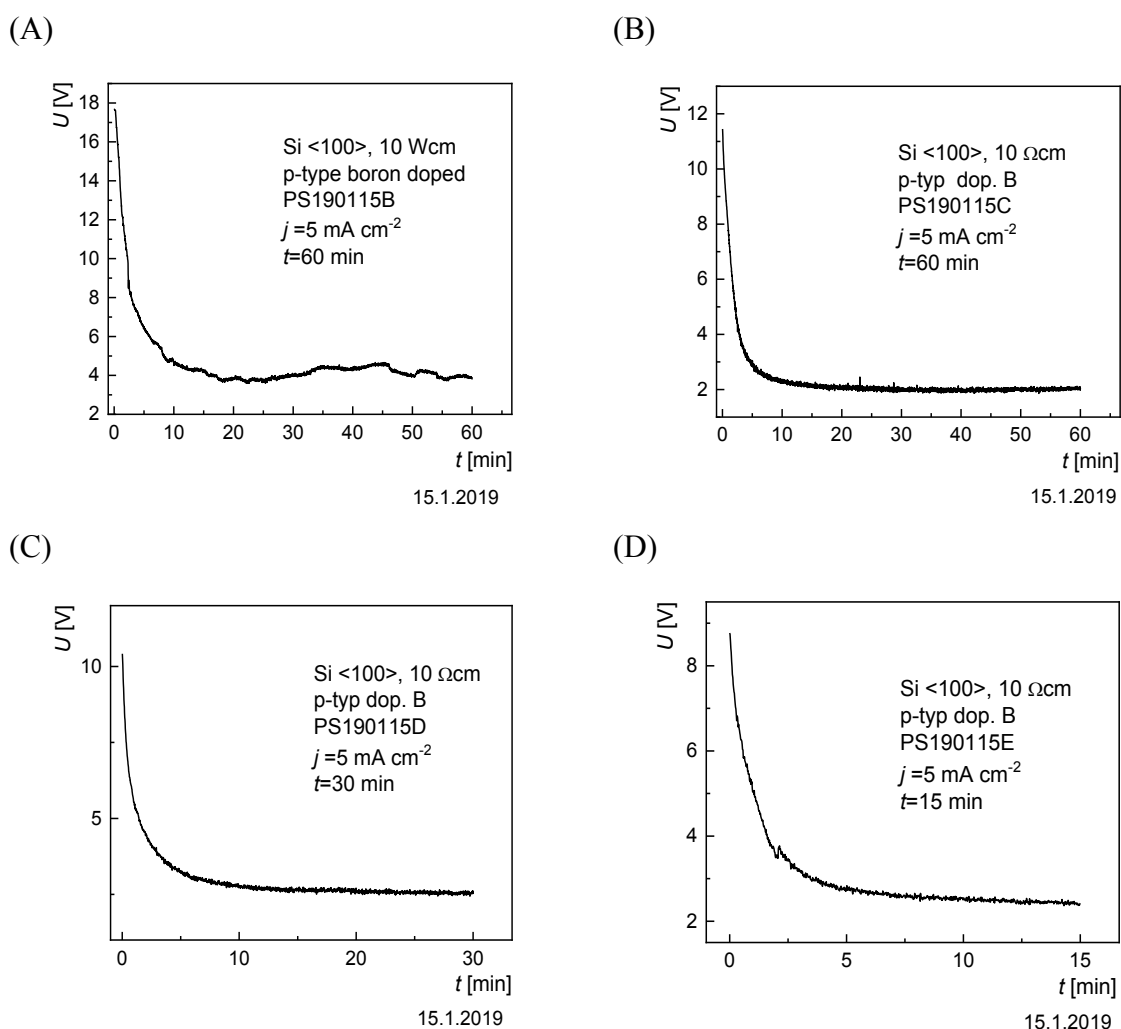
Série vzorků 2018_06 byla připravována během dvou dnů. Pro přípravu všech vzorků byly použity stejné leptací podmínky ($t=1800$ s, $j=5$ A·cm⁻²). U prvního leptaného vzorku docházelo zpočátku ke kolísání napětí. U ostatních vzorků probíhalo leptání bez problémů. Byly připraveny čtyři vzorky porézního křemíku, které byly následně modifikovány (viz dodatek A). Jeden vzorek byl ponechán jako vzorek standardního křemíku (PS-H), druhý vzorek byl oxidovaný (PS-O) a ostatní vzorky byly modifikovány roztoky chloridu sodného a chloridu železitého.

U série 2018_07 byly při přípravě vzorků oproti předchozí sadě vzorky leptány po dobu 60 minut. Proudová hustota byla při přípravě vzorků stejná jako u předchozích vzorků. Povrchy vzorků byly rovněž stejným způsobem modifikovány jako u předchozí sady.

U série 2018_08 byly nejprve připraveny čtyři vzorky PS. Při leptání vzorků PS181109C a PS181109D se vyskytovaly problémy. Napětí během leptání příliš neklesalo, takže bylo leptání přerušeno a aparatura musela být očištěna. U vzorků nakonec leptáním nevznikla homogenní vrstva materiálu, a z toho důvodu bylo nutné tyto vzorky vyřadit a připravit vzorky nové. Další dva nové vzorky byly připraveny 12.11.2018. Leptání probíhalo za použití stejných

podmínek. Jeden vzorek byl opět ponechán čistý, u dalšího byla zopakována oxidace. Poslední vzorky byly modifikovány roztokem chlorid železitýho a roztokem chloridu mědnatého.

Série 2019_01 byla připravena během 15.1.2019. Bylo vybráno 5 křemíkových destiček, ze kterých byly připraveny vzorky PS. První vzorek byl leptán po dobu 30 minut při proudové hustotě $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pro další vzorky byla použita proudová hustota $5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vzorky se lišily dobou leptání. Doby leptání byly 60 minut (PS-H 60), 30 minut (PS-H 30) a 15 minut (PS-H 15). Byly tak připraveny tři vzorky standardního PS s rozdílnou šířkou porézní vrstvy. Byl připraven ještě jeden 60minutový vzorek, jehož povrch byl zoxidován (PS-O). Časové závislosti napětí na čase při leptání jsou v obrázku 18.



Obr. 18: Časová závislost napětí při leptání vzorků PS190115B (A), PS190115C (B), PS190115D (C) a PS190115E (D)

4.2 FTIR spektra

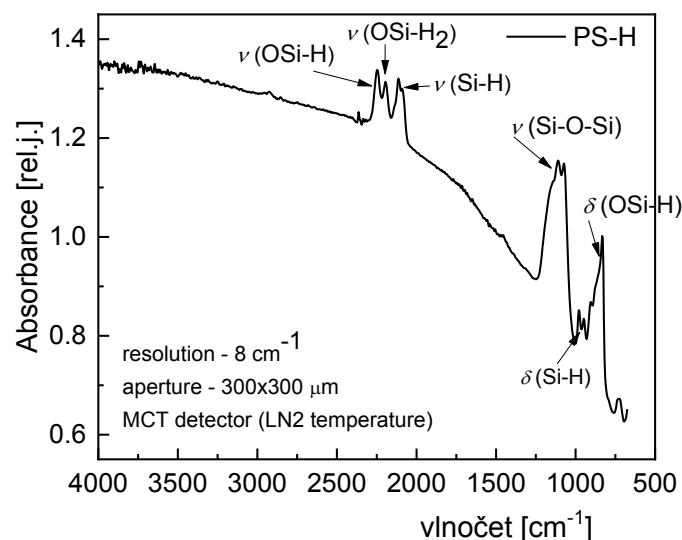
Naměřená spektra byla zpracována a vyhodnocována v programu Origin[®]. V programu byla vytvořena absorpční spektra. V tabulce 9 jsou uvedeny některé charakteristické vibrace na povrchu křemíku.

Tab. 9: Vybrané charakteristické vibrace skupin na povrchu PS ^{9,15,28}

$\tilde{\nu}$	char. skupina	vibrace
3700-3200	Si-OH	$\nu(\text{O} - \text{H})$
3310	H ₂ O	$\nu(\text{O} - \text{H})$
2965	Si-CH ₃	$\nu_{\text{as}}(\text{C} - \text{H})$
2898	Si-CH ₃	$\nu_{\text{s}}(\text{C} - \text{H})$
2268	O ₃ -Si-H	$\nu(\text{Si} - \text{H})$
2200	O ₂ -Si-H ₂	$\nu(\text{Si} - \text{H})$
2160	O-Si-H ₃	$\nu(\text{Si} - \text{H})$
2140	R-Si-H ₃	$\nu(\text{Si} - \text{H})$
2108	R-Si-H ₂	$\nu(\text{Si} - \text{H})$
2087	R-Si-H	$\nu(\text{Si} - \text{H})$
1850-1550	C=O	$\nu(\text{C} = \text{O})$
1240-1150	Si-O-Si	$\nu_{\text{s}}(\text{Si} - \text{O} - \text{Si})$
1100-1000	Si-O-Si	$\nu_{\text{as}}(\text{Si} - \text{O} - \text{Si})$
955-830	Si-OH	$\nu(\text{Si} - \text{O})$
913	R-Si-H ₂	$\delta(\text{Si} - \text{H}_2)$
857	O ₃ Si-H	$\delta(\text{Si} - \text{H})$
820	O ₂ Si-H	$\delta(\text{Si} - \text{H})$
812	Si-F	$\nu(\text{Si} - \text{F})$
775	O-Si-H	$\delta(\text{Si} - \text{H})$
628	Si-H _x	$\delta(\text{Si} - \text{H})$
610	Si-Si	$\nu(\text{Si} - \text{Si})$

Vyhodnocována byla spektra naměřená u vzorků ze série 2018_06 a 2019_01, u kterých byly měřeny senzorové odezvy. U ostatních sérií byla změřena spektra také, ale vzhledem k tomu, že s nimi nebylo dále měřeno kvůli jejich nízké aktivitě, nebyla spektra vyhodnocována.

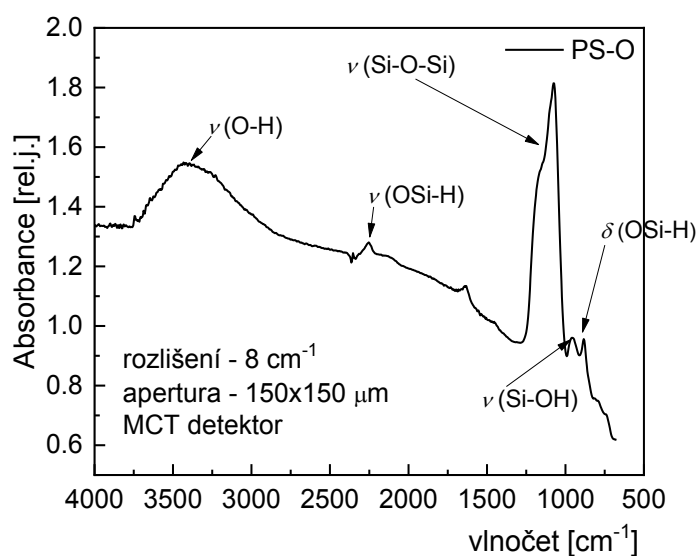
Naměřené spektrum vzorku PS180924A (PS-H) s vyznačenými pásy je v obrázku 19.



Obr. 19: Spektrum vzorku PS180924A (PS-H), MCT

Na povrchu čerstvě připraveného nemodifikovaného povrchu PS jsou pásy v oblasti 2300-2100 cm^{-1} , které jsou charakteristické pro valenční vibrace Si-H vazeb. Dále je malý pás v oblasti 900 cm^{-1} odpovídající deformační vibraci pro Si-H₂ vazbu. Výraznějším pásem je pak pás v oblasti 1200-1000 cm^{-1} , který přísluší valenčním vibracím Si-O vazeb. Posledním výraznějším identifikovatelným pásem je pás kolem 800 cm^{-1} pro vazbu O-Si-H. Povrch čerstvě připraveného PS je tedy pokryt zejména SiH_x vazbami. Rovněž se ale vyskytují i Si-O vazby.

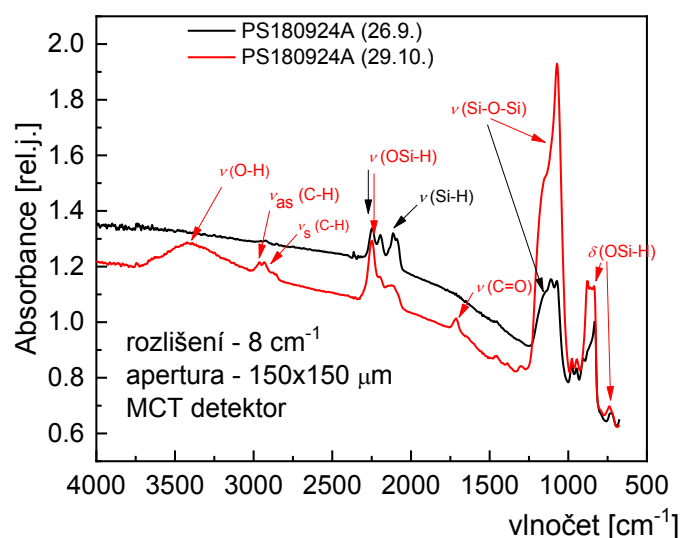
Spektrum oxidovaného vzorku PS180924B (PS-O) je v obrázku 20.



Obr. 20: Spektrum vzorku PS180924B (PS-O), MCT

Na povrchu oxidovaného vzorku je patrný výrazný pás v oblasti 3500 cm^{-1} , který přísluší vazbám Si-OH vzniklých oxidací peroxidem vodíku. Dále je vidět zeslabení pásu v oblasti Si-H vazeb, a naopak výrazné zesílení pásu v oblasti $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ pro Si-O vazby. Potvrzuje to skutečnost, že při oxidaci se výrazně zvyšuje obsah Si-O a Si-OH vazeb na úkor Si-H.

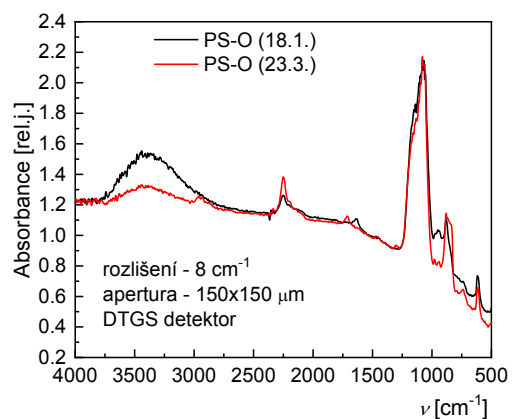
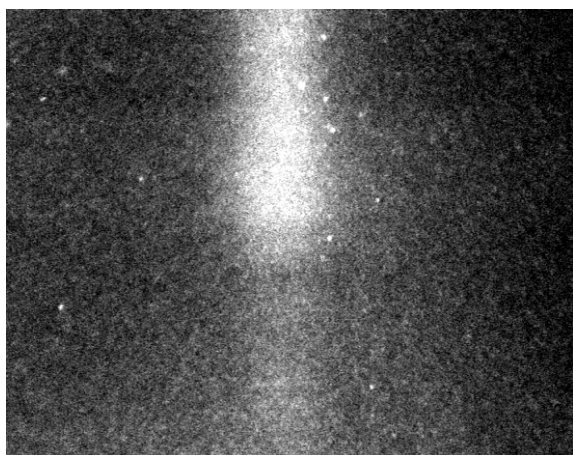
Pro srovnání toho, jak se liší povrch PS čerstvě po přípravě a později po měření sensorové odezvy s organickými analyty. Tato spektra jsou srovnána v obrázku 21.



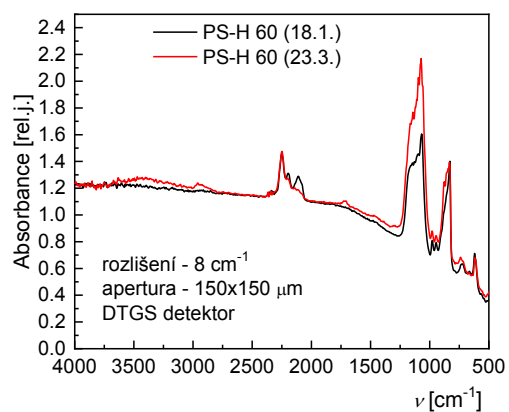
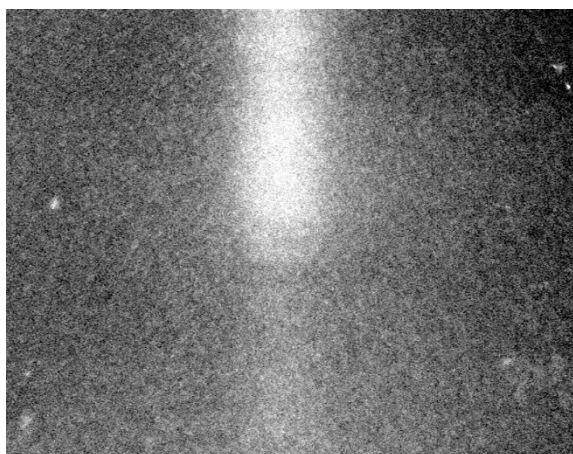
Obr. 21: Srovnání spekter u vzorku PS měřeného 26.9 a 29.10

Z pozdějšího spektra je patrná postupná oxidace povrchu na vzduchu. V pozdějším spektru je oproti dřívějšímu patrný nový pás pro vazby Si-OH a intenzivnější pás pro vazby Si-O. Naopak u pozdějšího spektra je vidět snížená intenzita pásu pro vazby Si-H, což potvrzuje skutečnost, že při oxidaci dochází k nahrazování Si-H vazeb. Pásky charakteristické pro Si-O a Si-OH vazby se objevovaly i ve spektrech vzorků modifikovaných anorganickými solemi. Lze tedy předpokládat, že anorganické soli také přispívají k oxidaci povrchových Si-H vazeb. Dále jsou u pozdějšího spektra viditelné nové pásy kolem 3000 cm^{-1} , které přísluší organickým C-H vazbám, a dále pás kolem 1700 cm^{-1} příslušející karbonylové vazbě. Výskyt těchto vazeb na povrchu pravděpodobně pochází o sensorových měření, při kterých byly měřeny organické analyty.

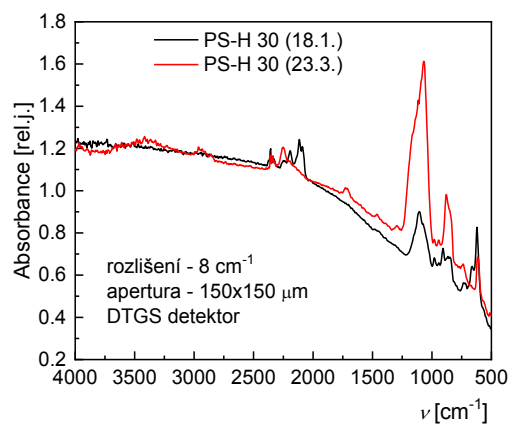
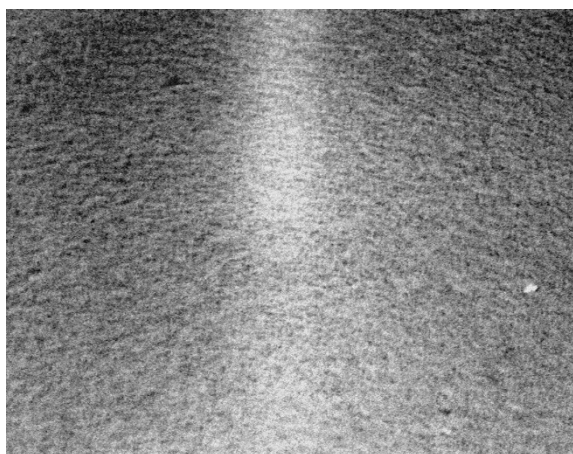
Stejným způsobem bylo provedeno měření FTIR spekter u série 2019_01. Snímky a spektra pořízené u vzorků ze série 2019_01 jsou v obrázcích 22-25.



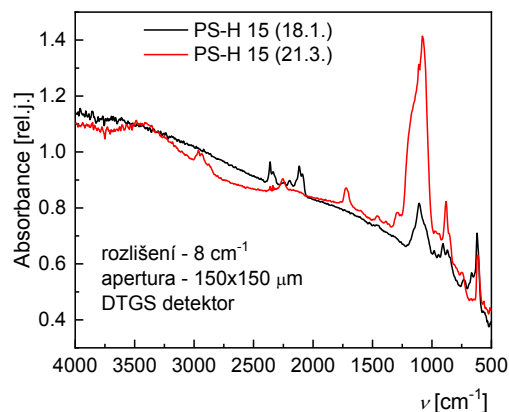
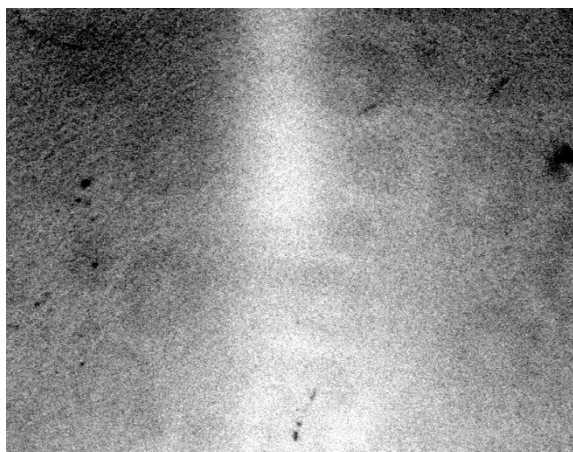
Obr. 22: Snímek a spektrum vzorku PS190115B (PS-O), DTGS



Obr. 23: Snímek a spektrum vzorku PS190115C (PS-H 60), DTGS



Obr. 24: Snímek a spektrum vzorku PS190115D (PS-H 30), DTGS



Obr. 25: Snímek a spektrum vzorku PS190115E (PS-H 15), DTGS

Pás v oblasti 3500 cm^{-1} patrný ve spektru oxidovaného vzorku opět potvrzuje přítomnost Si-OH vazeb. Tento pás se nachází i ve spektru naměřeném o dva měsíce později, je nicméně méně intenzivní. Ostatní pásy mají přibližně srovnatelné intenzity.

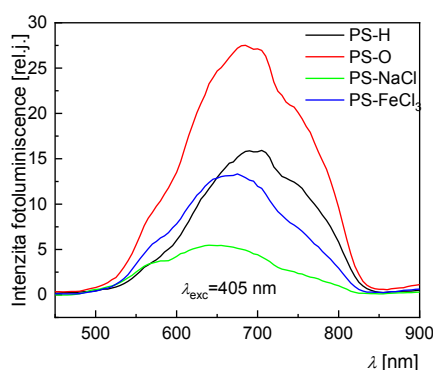
U spekter standardních vzorků PS jsou charakteristické pásy pro různé vazby Si-H. V důsledku vzdušné oxidace je oproti dřívějším spektrům u pozdějších spekter opět zřejmý vznikající pás v oblasti Si-OH vazeb a výrazně intenzivnější pás pro Si-O vazby. V pozdějších spektrech se znovu také objevuje pás v oblasti 3000 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} , které pravděpodobně pochází od organických C-H a C=O vazeb ze senzorových měření.

4.3 Luminiscenční spektra

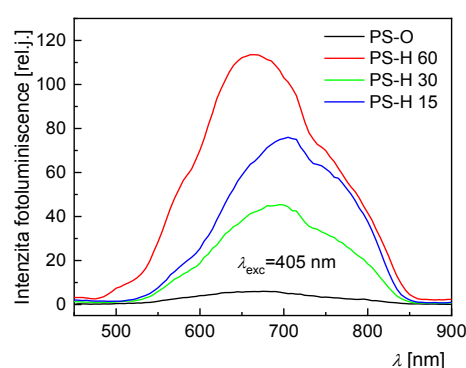
Data získaná při měření fotoluminiscence byla zpracována v programu Origin®. Do jednoho obrázku byla vytvořena fotoluminiscenční spektra všech vzorků a byly zjištěny polohy jejich fotoluminiscenčních maxim.

Měření fotoluminiscenčních spekter byla vyhodnocována u vzorků ze série 2018_06 a 2019_01. U ostatních sérií nevykazovaly vzorky příliš dobrou fotoluminiscenci. Ve spektrech byl poměrně velký šum, takže nebyla vyhodnocována. Naměřená spektra jsou v obrázku 26. U spekter byla zkoumána polohy maxim a velikosti fotoluminiscence v závislosti na povrchové modifikaci. Hodnoty fotoluminiscenčních maxim jsou uvedeny v tabulce 10.

(A)



(B)



Obr. 26: Luminiscenční spektra vzorků ze série 2018_06 (A) a 2019_01 (B)

Tab. 10: Polohy maxima intenzity fotoluminiscence jednotlivých senzorových prvků ze sérií 2018_06 a 2019_01

2018_06		2019_01	
senzorový prvek	poloha maxima [nm]	senzorový prvek	poloha maxima [nm]
PS-H	705	PS-O	675
PS-O	680	PS-H 15	705
PS-NaCl	645	PS-H 30	695
PS-FeCl ₃	675	PS-H 60	660

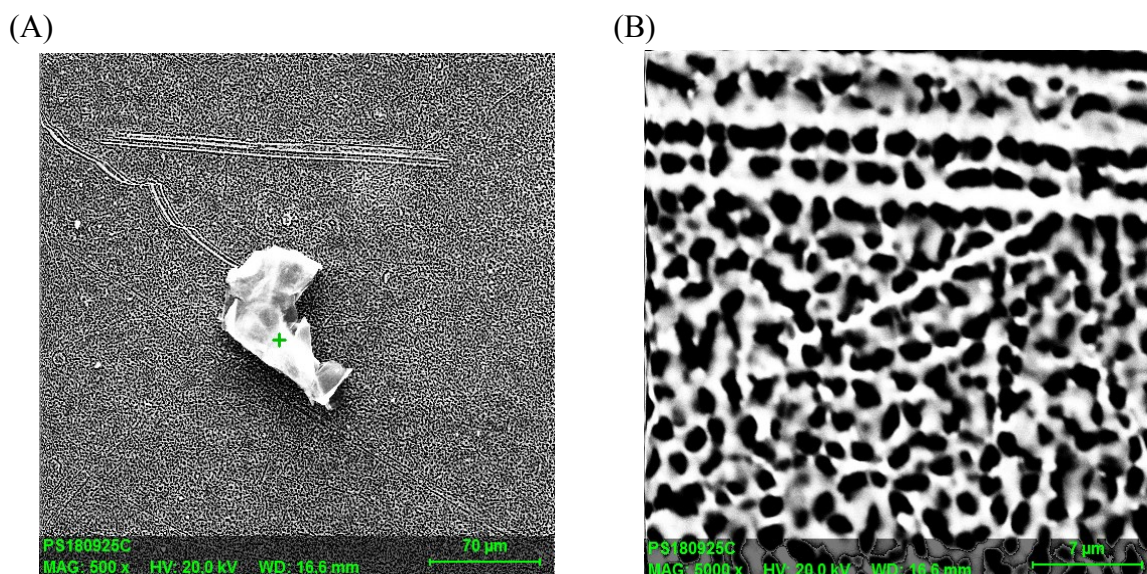
U série 2018_06 byl zkoumán vliv povrchové modifikace fotoluminiscenci. Ze spekter je vidět posun maxima fotoluminiscence u oxidovaného povrchu do oranžové oblasti spektra, což je důsledek modrého posunu u oxidovaných povrchů. Fotoluminiscence tohoto vzorku byla největší. Ještě výraznější posun je pak u vzorků modifikovaných anorganickými solemi, což ukazuje, že anorganické soli pravděpodobně urychlují oxidaci povrchu. Vzorky modifikované solemi mají oproti ostatním nižší intenzitu fotoluminiscence.

U série 2019_01 byl zkoumán vliv doby leptání, a tedy šířky porézní vrstvy na polohu maxima a intenzitu fotoluminiscence. Nejvyšší fotoluminiscenci vykazoval vzorek PS-H 60 s nejdelší dobou leptání. Naopak nejmenší fotoluminiscenci vykazoval oxidovaný vzorek PS-O. Se zvětšující se šířkou porézní vrstvy se maximum fotoluminiscence posunovalo k nižším hodnotám do oranžové části spektra. Oba šedesátiminutové vzorky měly maxima fotoluminiscence v oblasti kolem 670 nm. Vzorky vykazovaly tedy s rostoucí šířkou porézní vrstvy modrý posun. Vliv šířky porézní vrstvy na intenzitu fotoluminiscence PS nebylo možné z naměřených dat jednoznačně určit.

4.4 Snímky z elektronového mikroskopu

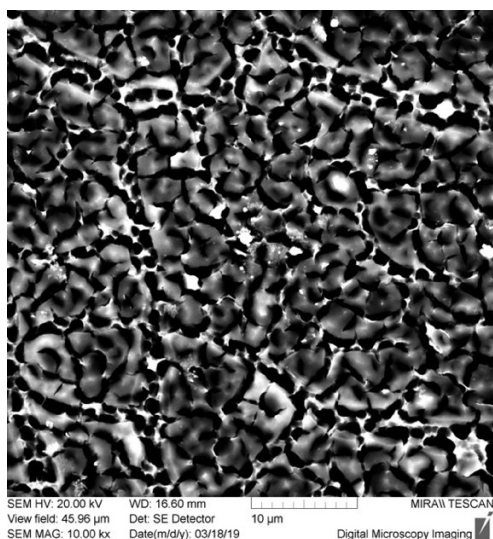
Pro měření SEM byly vybrány vzorky PS180925C (PS-NaCl), PS180925D (PS-FeCl₃) a PS181004B (PS-H), PS190115B (PS-O), PS190115C (PS-H 60). Byly pořízeny snímky od všech vzorků při různých zvětšeních za použití SE detektoru a u některých BSE detektoru. Následně bylo změřeno prvkové složení porézní vrstvy se zaměřením na typické prvky, křemík a kyslík. Z těchto naměřených dat byly sestaveny prvkové mapy povrchu. Prvkové mapy byly tvořeny nejprve pro jednotlivé prvky zvlášť a poté byly sečteny, aby vznikla mapa zastoupení obou prvků.

Snímky povrchů ze série 2018_06 jsou v obrázcích 27 a 28. Na snímcích povrchů jsou viditelné póry přibližně kruhového průřezu o šířce 1-2 μm . Z hlediska rozměru pórů se jedná tedy o makroporézní PS. Prvková analýza u obou vzorků ukázala na přítomnost křemíku a kyslíku. Na snímku vzorku PS180925C je možné vidět krystal na povrchu. Prvková analýza tohoto krystalu ukázala na přítomnost sodíku a chloru, oproti běžným nemodifikovaným vzorkům PS, takže se pravděpodobně jedná o vykrytalizovaný chlorid sodný, který byl použit pro modifikaci povrchu. Od těchto krystalků pravděpodobně pocházejí i rýhy na povrchu. Povrch vzorku PS180925D, který byl modifikován roztokem chloridu železitého je čistší, bez výrazných povrchových defektů. Prvková analýza neprokázala přítomnost železa na povrchu tohoto vzorku.

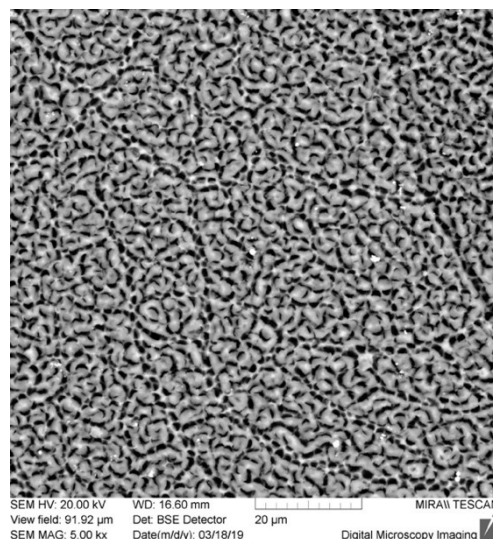


Obr. 27: Snímky povrchů vzorku PS180925C (PS-NaCl), detektor SE, zvětšení 500 \times (A), 5000 \times (B)

(A)



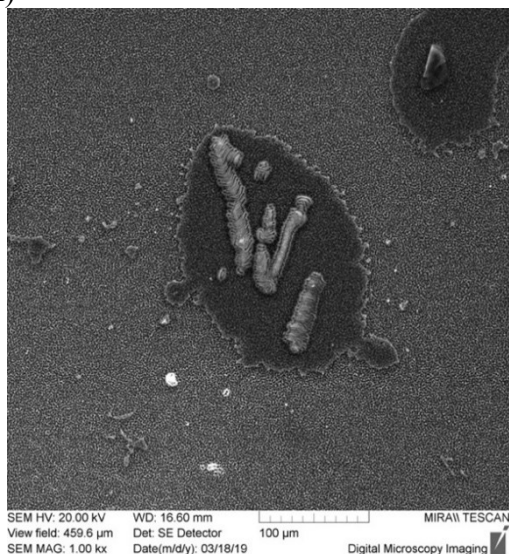
(B)



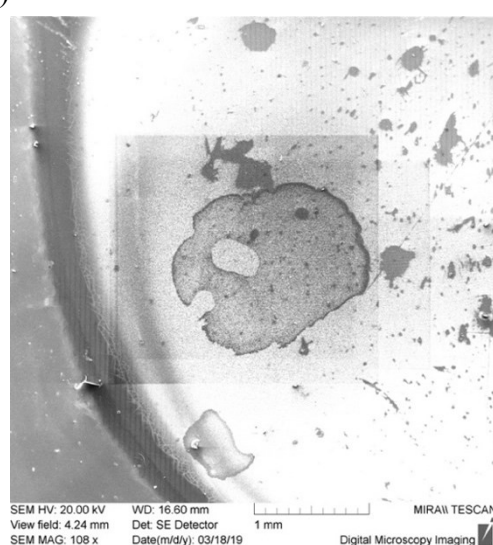
Obr. 28: Snímky povrchu vzorku PS180925D ($PS-FeCl_3$), detektor SE, zvětšení $1000\times$ (A), detektor BSE, zvětšení $500\times$ (B)

Snímky povrchu vzorku PS181004B jsou v obrázku 29. Vzorky z této série vykazovaly velmi malou fotoluminiscenci a jejich sensorová odezva byla mizivá. Snímky povrchu vzorku odhalily výrazné defekty na porézní vrstvě. Ty jsou pravděpodobně důvodem špatných výsledků při měření. Defekty na povrchu mohou být způsobeny vedlejšími procesy při leptání, ale rovněž se může jednat o defekt křemíkové desky pocházející již z výroby. Je ale vidět, že čistota povrchu křemíkové desky má nemalý vliv na samotnou přípravu porézního křemíku a její následné sensorové aplikace.

(A)

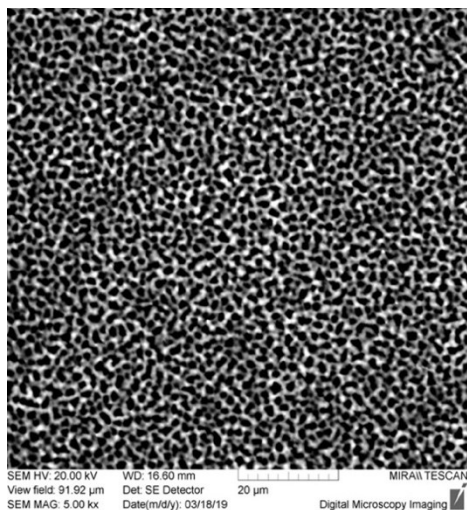


(B)

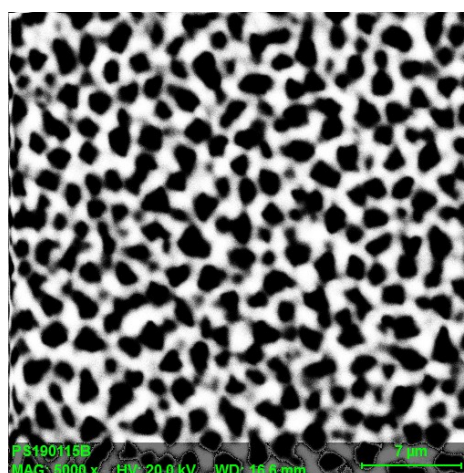


Obr. 29: Snímky povrchu vzorku PS181004B, SE detektor, zvětšení $100\times$ (A), $108\times$ (B)

(A)

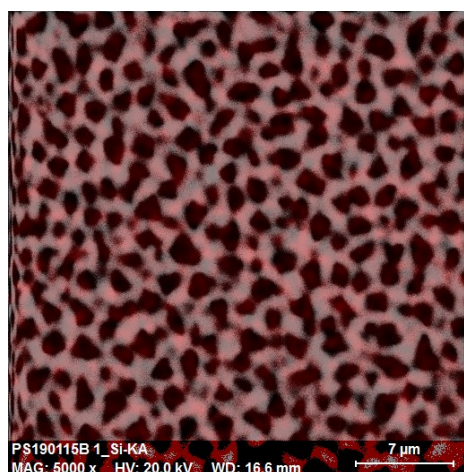


(B)

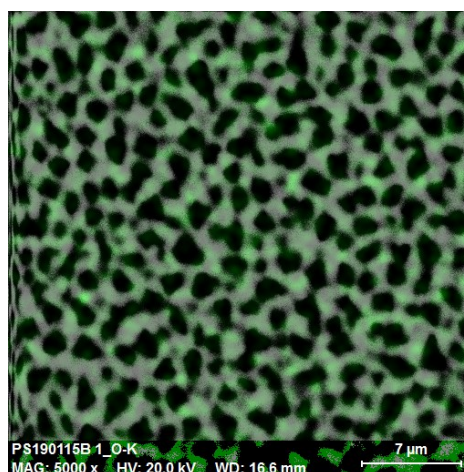


Obr. 30: Snímek povrchu vzorku PS190115B (PS-O), SE detektor, zvětšení 500×(A), 5000× (B)

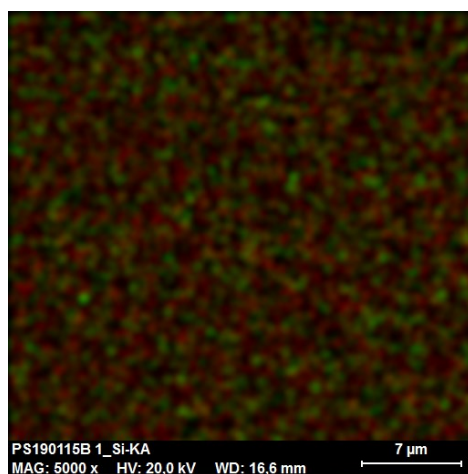
(A)



(B)

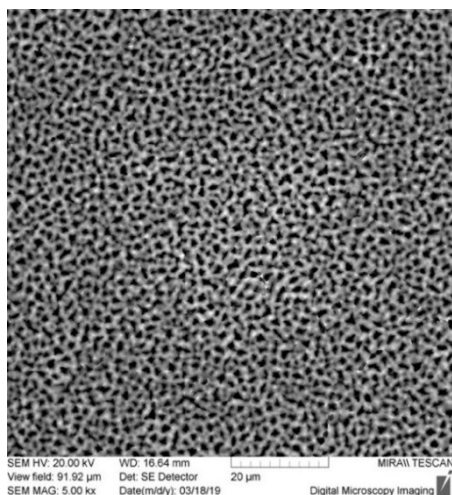


(C)

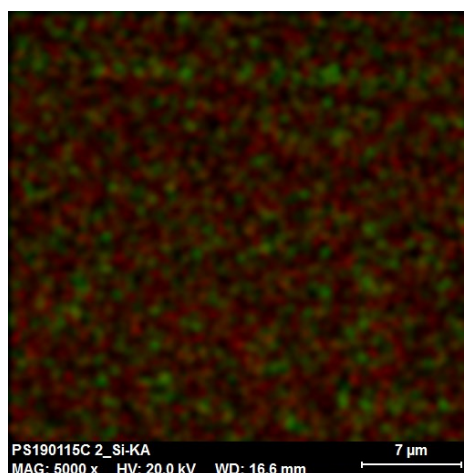


Obr. 31: Prvkové mapy zastoupení O (A), Si (B) a obou prvků (C) na povrchu vzorku PS190115B (PS-O), zvětšení 5000×

(A)



(B)



Obr. 32: Snímek povrchu vzorku PS190115C (PS-H 60) (A) a prvková mapa zastoupení Si a O (B), zvětšení 5000 \times

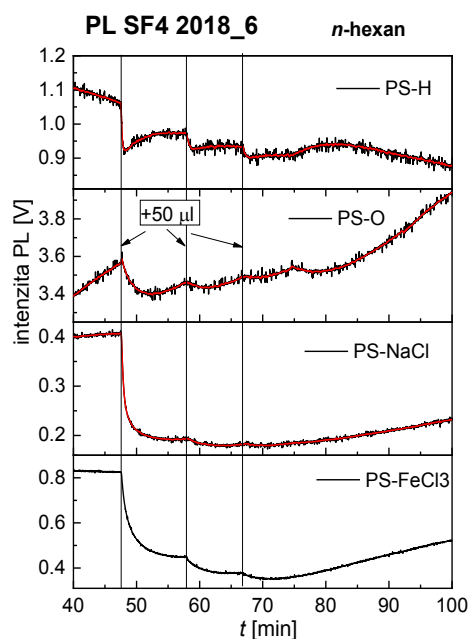
Snímky vzorků PS190115B a PS190115C jsou v obrázcích 30-32. Povrchy vzorků z této série jsou čisté a bez viditelných povrchových defektů. Na snímcích je možné vidět homogenní makroporézní vrstvu. Z prvkové analýzy povrchů byla zjištěna opět přítomnost převážně křemíku a kyslíku na povrchu. Dále již prvková analýza neukázala na významnou přítomnost dalších prvků. Podle měřeného spektra a prvkových map je patrné, že u oxidovaného povrchu byl lehce vyšší obsah kyslíku.

4.5 Fotoluminiscenční senzorové odezvy

Senzorové odezvy připravených prvků na bázi porézního křemíku byly měřeny pro různé kapalné analyty. Měření probíhala podle postupu popsaného v experimentální části, kdy byly v pravidelných časových intervalech do systému přidávány stejné přídavky analytu.

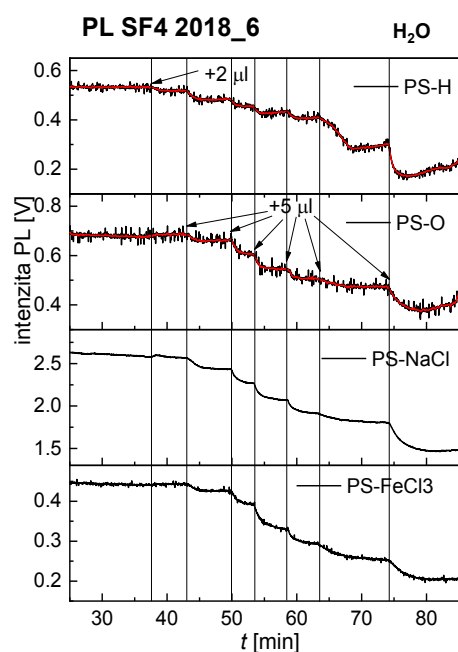
Při první sérii vzorků byly na začátku měřeny několikrát odezvy na *n*-hexan a roztok diacetylu v *n*-hexanu. Tyto senzorové odezvy jsou v obrázku 33. Dále byly měřeny senzorové odezvy na ethanol, propanol, vodu, aceton, nitrobenzen, acetaldehyd, diethylether, toluen a benzen.

(A)



26.9. 2018

(B)



17.10. 2018

Obr. 33: Fotoluminiscenční odezvy sensorových prvků ze série 2018_06 na *n*-hexan (A) a na vodu (B)

Z předchozích zkušeností bylo známo, že sensorová odezva na nepolární uhlovodíky jako je například použitý *n*-hexan, je malá. Při měření sensorové odezvy na přídavky 5 µl se to potvrdilo. Sensorová odezva nijak významně neklesala a zůstávala víceméně konstantní. Při zkoušení výrazně větších přídavků *n*-hexanu (50 µl) začala být už sensorová odezva znatelná.

Velmi dobré sensorové odezvy dávaly polární látky jako voda a ethanol a dále aromatické látky benzen a toluen. U měření nitrobenzenu se ukázalo, že odezva na čistý analyt je příliš silná, aby mohla být vyhodnocena. Proto pro další měření musel být nitrobenzen naředěn v poměru 1:10². I přesto nebylo odezvu možné příliš dobře vyhodnotit vzhledem k stále klesající závislosti, která ukazuje na pomalou kinetiku adsorpce vzorku na povrch. Pomalá kinetika adsorpce byla pozorována i u roztoků diacetylu. Velmi silná odezva byla také na acetaldehyd. Při přidání čistého acetaldehydu se projevila extrémně silná odezva, která dalšími přídavky již významně neklesala.

U druhé série bylo zopakováno měření *n*-hexanu a hexanového roztoku diacetylu. Následně byla měřena odezva na ethanol. Vzhledem ke špatným výsledkům měření sensorových odezev

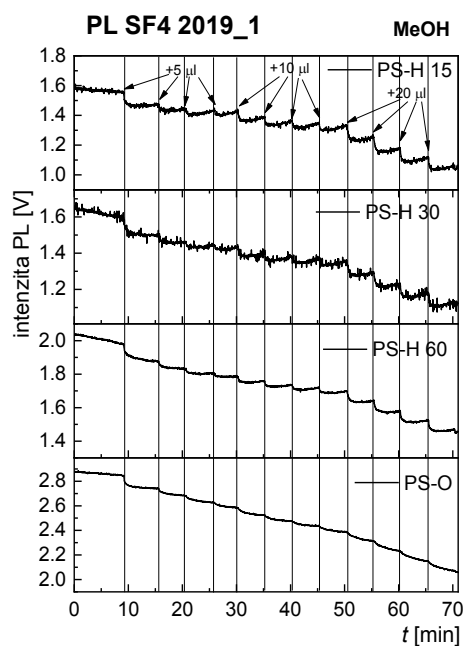
nebyly v této sérii měřeny již další analyty a tato série byla uzavřena

V sérii 2018_08 byl měřen *n*-hexan a diacetyl. Byla provedena měření s homologickou řadou alkoholů methanol-butanol, aby bylo případně možné srovnat odezvy na jednotlivé alkoholy. Na závěr byl měřen aceton. Sensorové odezvy nebyly příliš dobré a data z této série se opět ukázala nepříliš vhodná k vyhodnocování. Tato série byla proto rovněž ukončena.

Největší úspěch zaznamenala až měření sensorových odezev ze série 2019_01, kdy se konečně podařilo připravit sensorové prvky vykazující stabilní aktivitu. Měření probíhala tak, že byly postupně přidávány stále větší přídavky analytu. Naměřené sensorové odezvy od téměř všech analytů bylo možné poměrně dobře vyhodnotit, a sestavit tak koncentrační závislosti. Během této série byly měřeny tyto analyty: *n*-hexan, diacetyl (ředění 1:10³ a 1:10⁴), aceton, methanol, ethanol, propanol, butanol, voda, toluen, chloroform, dichlormethan.

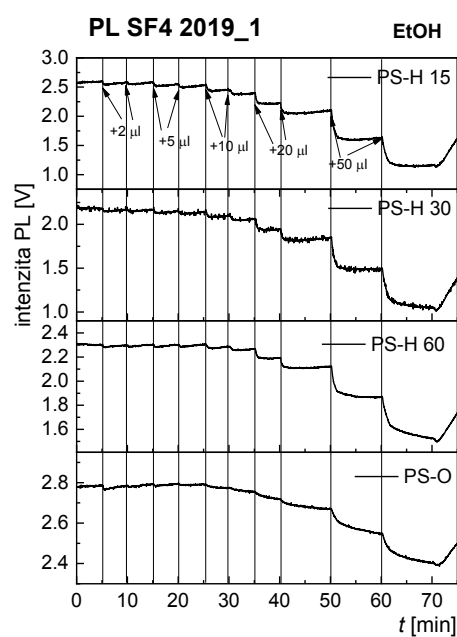
Naměřené odezvy na homologickou řadu alkoholů jsou v obrázku 34. Velikost sensorové odezvy viditelně stoupá se zvětšující se koncentrací. Rovněž je vidět, že velikost sensorové odezvy souvisí s délkou řetězce. V homologické řadě lineárních alkoholů tak byly nejsilnější odezvy na butanol. U butanolu je u vysokých koncentrací patrné, že se sensorová odezva výrazně zeslabila nebo vykazovala odlišný charakter oproti předchozím. Tyto změny odezvy jsou projevem dosažení stavu nasycení, kdy je v systému limitní koncentrace analytu, na kterou je schopný sensorový prvek reagovat. Změny sensorové odezvy rovněž ovlivňuje kondenzace analytu v systému, ke které může docházet při vyšších koncentracích. Tento jev se projevuje náhlým nárůstem sensorové odezvy. To je poměrně dobře viditelné u posledních dvou přídavků butanolu u prvku PS-O. Tyto efekty byly potvrzeny také při měření *n*-hexanu, kdy byly ke konci přidávány poměrně velké přídavky analytu (500 µl). Sensorové odezvy na tyto přídavky se již výrazně lišily od předchozích. Dále byly zkoušeny i chlorované deriváty methanu, konkrétně dichlormethan a trichlormethan. Odezvy ale oproti běžným odezvám stoupaly, takže tato data nebyla vhodná k vyhodnocení. Je otázkou, zda se jednalo o důsledek nedokonalého pročištění aparatury z předchozího měření, nebo jiné vlivy.

(A)



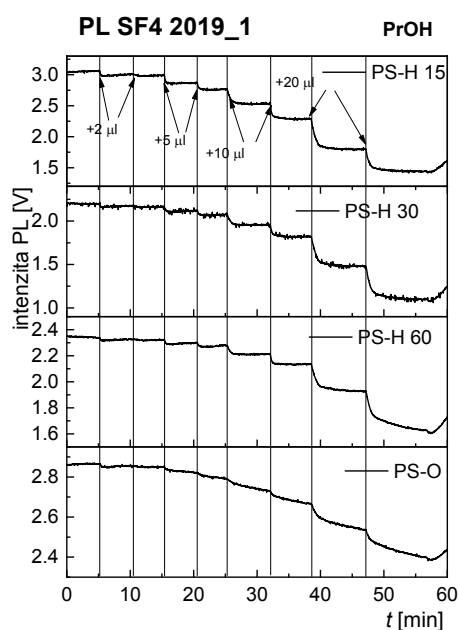
23.1. 2019

(B)



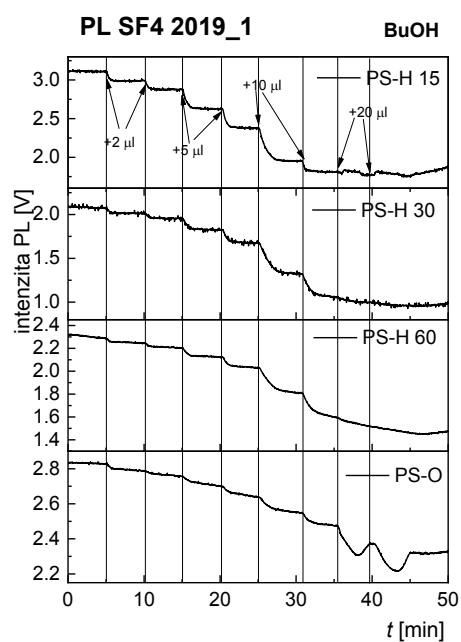
23.1. 2019

(C)



23.1. 2019

(D)



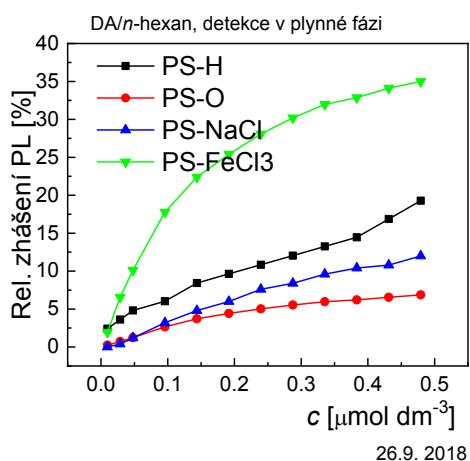
23.1. 2019

Obr. 34: Fotoluminiscenční odezvy senzorových prvků ze série 2019_01 na methanol (A), ethanol (B), propanol (C) a butanol (D)

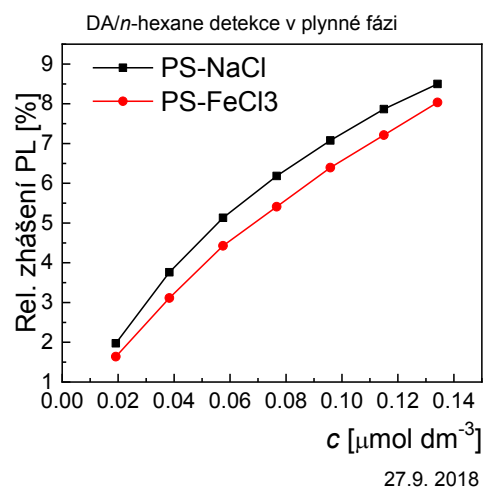
4.6 Vyhodnocení senzorových parametrů

U vyhodnocování dat ze série 2018_06 byl většinou problém, že sestavenou kalibrační křivku nebylo možné extrapolovat do nulové koncentrace, aby bylo možné vyhodnotit citlivost sensorového prvku. Závislosti často mířily mimo nulovou hodnotu koncentrace. Tento problém byl pravděpodobně způsoben příliš malým koncentračním rozsahem při měření. Sestavené koncentrační závislosti mapovaly vzhledem k citlivosti příliš vysoké koncentrace analytu v systému. Pro stanovení citlivosti pak chyběla data, aby mohla být závislost proložena. Jediné analyty, u kterých bylo možné sensorové odezvy vyhodnotit, byly roztoky diacetylu, voda a toluen. Tyto koncentrační závislosti jsou v obrázku 35.

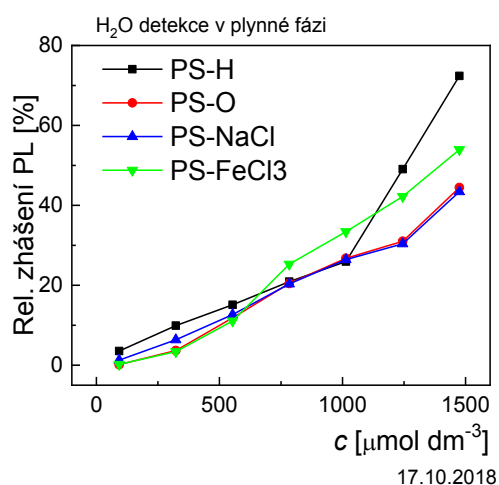
(A)



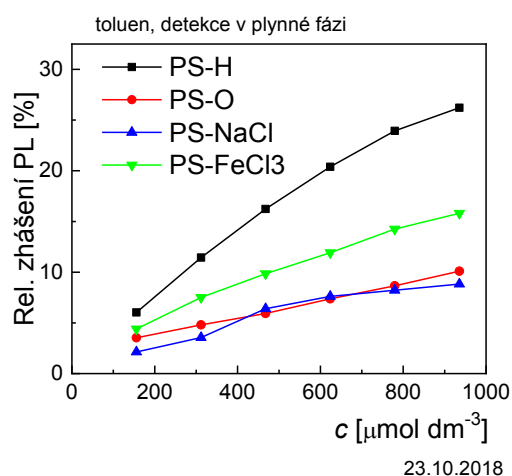
(B)



(C)



(D)



Obr. 35: Kalibrační křivky pro roztoky diacetylu (A)(B), vodu (C) a toluen (D)

Ze sestavených závislostí byly pak stanoveny senzorové parametry analytů pro jednotlivé senzorové prvky. Vyhodnotitelné byly odezvy pouze u určitých senzorových prvků. Ty jsou v tabulce 11 a 12.

Tab. 11: Citlivosti senzorových prvků ze série 2018_06 na vybrané analyty

analyt		PS-H	PS-O	PS-NaCl	PS-FeCl ₃
S [dm ³ ·mmol ⁻¹]	DA/ <i>n</i> -hexan	-	272	303	226·10
	DA/ <i>n</i> -hexan	-	-	991	821
	H ₂ O	0,312	-	0,219	-
	toluen	0,371	-	0,130	0,249

Tab. 12: Detekční limity senzorových prvků ze série 2018_06 na vybrané analyty

analyt		PS-H	PS-O	PS-NaCl	PS-FeCl ₃
c_{LOD} [μmol·dm ⁻³]	DA/ <i>n</i> -hexan	-	24,9·10 ⁻³	106·10 ⁻³	12,6·10 ⁻³
	DA/ <i>n</i> -hexan	-	-	4,78·10 ⁻³	7,99·10 ⁻³
	H ₂ O	108	-	17,6	-
	toluen	44,9	-	31,2	41,6

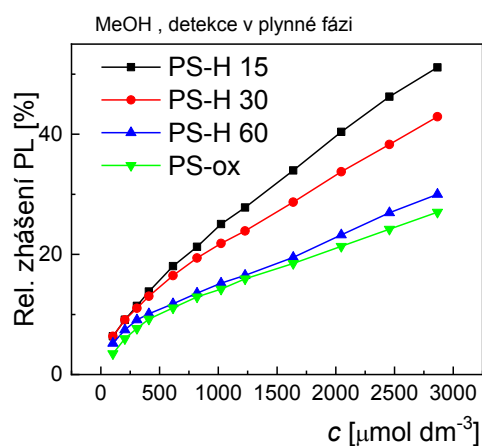
Je vidět, že poměrně vysokou citlivost vykazují senzorové prvky na diacetyl. Pro vodu a toluen jsou pak srovnatelně velké. Nejlepších výsledků se dosáhlo u senzorového prvku modifikovaného chloridem sodným.

Data ze sérií 2018_07 a 2018_8 nebyla vzhledem ke špatným senzorovým vlastnostem připravených vzorků vyhodnocována.

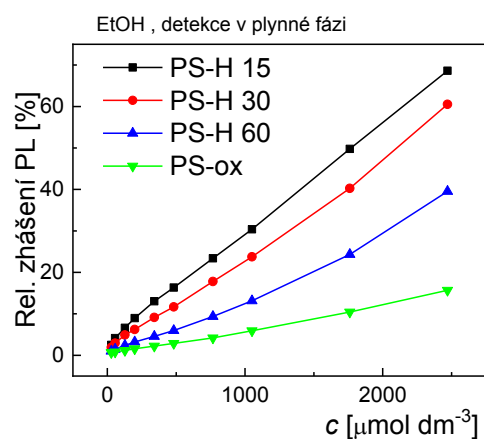
U série 2019_01 bylo možné vyhodnotit téměř všechny naměřené senzorové odezvy a sestavit z nich koncentrační závislosti. Vybrané koncentrační závislosti jsou v obrázku 36. Stanovené senzorové parametry jednotlivých prvků jsou v tabulkách 13 a 14.

Poměrně vysoká citlivost byla u acetonu. Vyšší citlivosti vykazovaly dále alkoholy. Z porovnání detekčních limitů pro alkoholy je vidět, že s délkou řetězce detekční limit klesá. Detekční limity a citlivosti pro vodu, aceton a toluen byly víceméně srovnatelné. Podle výsledků měření tedy fotoluminiscenci PS dobře zháší molekuly s polárními O-H vazbami a karbonylovými C=O vazbami. Ke zhášení rovněž evidentně přispívá přítomnost aromatického kruhu.

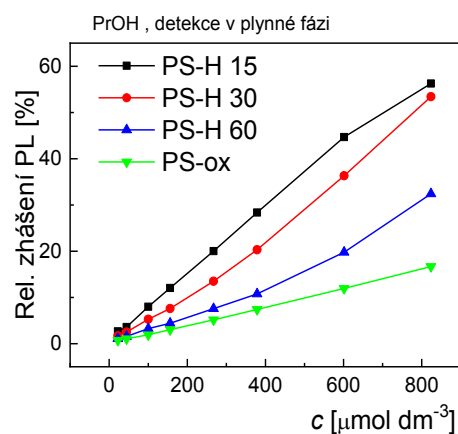
(A)



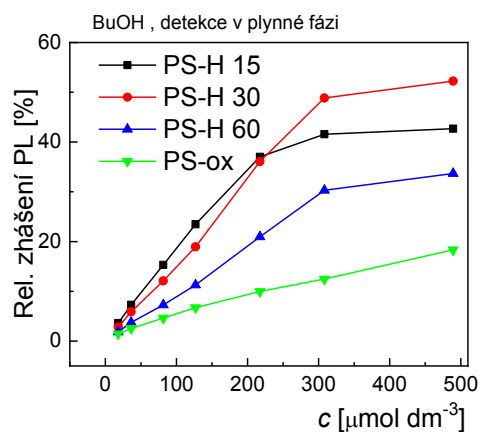
(B)



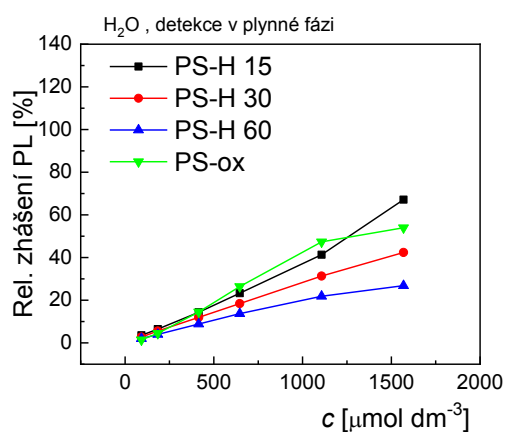
(C)



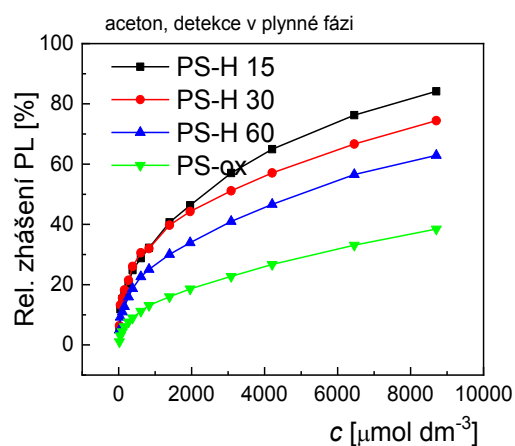
(D)



(E)



(F)



Obr. 36: Kalibrační křivky pro methanol (A), ethanol (B), propanol (C), butanol (D), vodu (E) a aceton (F)

Tab.13: Citlivost senzorových prvků na analyty měřené v sérii 2019_01

	analyt	PS-H 15	PS-H 30	PS-H 60	PS-O
S $[\text{dm}^3 \cdot \text{mmol}^{-1}]$	acetone	2,61	2,99	2,07	0,637
	MeOH	0,481	0,480	0,392	0,301
	EtOH	0,761	0,544	0,278	0,164
	PrOH	0,748	0,505	0,286	0,200
	BuOH	1,87	1,50	0,900	0,722
	H ₂ O	0,348	0,284	0,213	0,324
	toluen	0,201	0,165	0,103	0,223

Tab. 14: Detekční limit senzorových prvků na analyty měřené v sérii 2019_01

	analyt	PS-H 15	PS-H 30	PS-H 60	PS-O
c_{LOD} $[\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$	acetone	47,6	30,5	13,6	6,25
	MeOH	26,7	26,0	12,9	9,33
	EtOH	11,1	30,3	12,5	26,2
	PrOH	9,62	14,4	17,9	20,9
	BuOH	3,80	5,79	2,92	2,94
	H ₂ O	31,5	115	46,7	26,9
	toluen	87,1	32,4	45,7	14,5

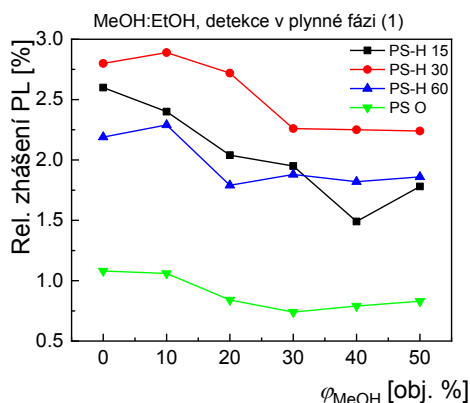
Nejvyšší citlivosti vůči analytům dosahoval prvek PS-H 15 s nejmenší šířkou porézní vrstvy. U vzorků s větší šířkou porézní vrstvy byla citlivost nižší. Šířka porézní vrstvy má tedy pravděpodobně vliv na senzorové vlastnosti prvků. U tenkých vrstev dochází rychleji k ustálení adsorbční rovnováhy než u širších, a takové vrstvy jsou tedy citlivější. Nejnižší citlivost vykazoval pak oxidovaný vzorek PS-O. Výjimkou bylo měření vody, kde měl naopak oxidovaný povrch vůči vodě největší citlivost.

4.7 Vícesložkové směsi

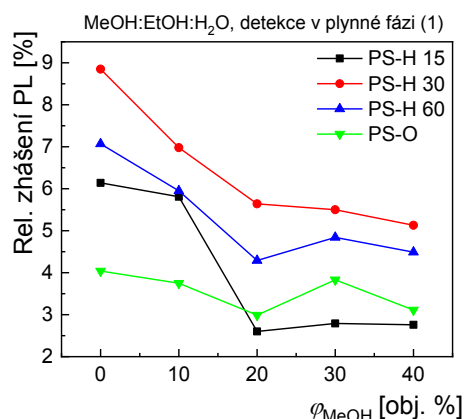
U senzorových odezev na vícesložkové směsi byly v programu Origin[®] vyhodnocovány relativní intenzity zhášení první a druhé odezvy $I_{\text{rel},1}$ a $I_{\text{rel},2}$ a také časové konstanty obou odezev τ_1 a τ_2 . Všechny stanovené senzorové parametry z měření směsí alkoholů a modelových roztoků lihovin jsou v dodatku B.

Pro vyhodnocení byly sestaveny závislosti relativního zhášení na objemovém procentu methanolu ve směsi od každého senzorového prvku. Pro sestavení závislostí byly použity odezvy na první přídavek směsi. Tyto závislosti jsou v obrázku 37.

(A)



(B)



Obr. 37: Závislost relativní intenzity zhášení PL na objemovém procentu MeOH ve směsích MeOH:EtOH (A) a v modelových roztocích 40% lihoviny (B)

Závislostí od senzorových prvků PS-H 15, PS-H 30 a PS-H 60 na směs methanol:ethanol vykazovaly přibližně stejný průběh. Pouze u oxidovaného vzorku PS-O se charakter závislosti lišil. Se vzrůstajícím obsahem methanolu a tedy klesajícím obsahem ethanolu ve směsích se relativní intenzita zhášení zmenšovala, což potvrzuje závěry z předchozích měření, že míra zhášení fotoluminiscence v plynné fázi souvisí s délkou alkoholového řetězce. Ethanol přispívá ke zhášení fotoluminiscence silněji než methanol, takže od roztoků s nižším obsahem methanolu je zhášení větší.

K obdobným závěrům jsme dospěli také u modelových roztoků lihovin. Zhášení fotoluminiscence bylo s rostoucím obsahem methanolu ve směsi ještě výraznější. Rychlejší pokles zhášení je pravděpodobně způsoben přítomností vody, která rovněž přispívá ke zhášení fotoluminiscence.

Závislosti na objemovém procentu methanolu byly sestaveny i pro časové konstanty senzorových odezev. Z těchto závislostí nicméně nebylo možné vyvodit žádné závěry. Pro vyhodnocení časových konstant by tedy bylo nutné zvolit jinou metodu.

5 Závěr

Během práce bylo připraveno 22 vzorků makroporézního PS. Povrchy vybraných vzorků byly pak modifikovány za použití peroxidu vodíku nebo roztoků anorganických solí.

Vlastnosti připravených vzorků PS byly zkoumány pomocí FTIR spektroskopie, kde se zkoumalo chemické složení porézní vrstvy v závislosti na použitém modifikačním roztoku a změny povrchu v důsledku stárnutí materiálu. Při měření nemodifikovaných čerstvě připravených vzorků se potvrdila přítomnost charakteristických Si-H vazeb na povrchu a dále pak přítomnost Si-O vazeb. U oxidovaných vzorků byla potvrzena přítomnost Si-OH a Si-O vazeb. Tyto vazby byly identifikovány i u starších vzorků, čímž se potvrdila postupná oxidace PS na vzduchu.

Pomocí fotoluminiscenční spektroskopie byly zkoumány fotoluminiscenční vlastnosti PS opět v závislosti na typu modifikace povrchu. Potvrdil se modrý posun luminiscence u oxidovaných povrchů. Modrý posun se objevil také u vzorků modifikovaných anorganickými solemi. Nepodařilo se jednoznačně prokázat, do jaké míry souvisí intenzita fotoluminiscence s povrchovou modifikací a s šířkou porézní vrstvy.

Povrchy vybraných vzorků PS byly dále zkoumány pomocí SEM mikroskopu, kdy se sledovala především morfologie porézní vrstvy a její prvkové složení. Na základě snímků byly podle rozměrů pórů všechny vzorky PS vyhodnoceny jako makroporézní. Prvkovou analýzou byl potvrzen obsah křemíku a kyslíku v porézní vrstvě připravených vzorků.

Stěžejní pro tuto práci bylo zkoumání senzorových vlastností připravených vzorků. Připravené vzorky PS byly použity jako senzorové prvky ve fotoluminiscenčním senzorovém poli, kde byly měřeny čtyři senzorové odezvy najednou. Z naměřených dat byly stanoveny citlivosti a detekční limity jednotlivých senzorových prvků na různé analyty. Ukázalo se, že metoda fotoluminiscenčního senzorového pole je vhodná pro detekci polárních organických látek jako jsou alifatické alkoholy a některé karbonylové sloučeniny. Velmi dobrých výsledků bylo také dosaženo při měření vody a některých aromatických sloučenin. Velkou citlivost vykazovaly senzory také na roztoky diacetylů. U vyhodnocování diacetylů však vznikl problém. Ukázalo se, že senzorová odezva na diacetyl má pravděpodobně složitější průběh,

a proto je třeba ještě důkladnější studium. V případě úspěšných vyhodnocení diacetylu by mohla pak tato metoda být použita pro jeho stanovení v pivu a detekci konce kvašení.

Na závěr bylo provedeno měření senzorové odezvy na směsi alkoholů a modelové roztoky lihovin se záměrem stanovení obsahu methanolu v lihovinách pomocí fotoluminiscenční metody. Výsledky ukázaly, že složení směsi má vliv na výslednou relativní intenzitu zhášení. S rostoucím obsahem methanolu ve směsi se zmenšovalo zhášení fotoluminiscence. Toho by dále mohlo být využito pro stanovení methanolu v lihovinách. Nicméně se jedná o první aplikaci fotoluminiscenční metody a pokus o vyhodnocení dat získaných při měření směsi. Pro přesnější závěry bude nutné provést další měření s reálnými vzorky lihovin a vyzkoušet jiné způsoby vyhodnocení naměřených dat. Vzhledem k tomu, že u měření odezev na vícesložkové směsi se jedná o vícerozměrná data bylo by pro úpravu, zpracování a vyhodnocení dat možné vyzkoušet některé statistické metody multikomponentní analýzy, které by mohly vést k dalším výsledkům.

6 Použitá literatura

- [1] Housecroft, C. E.; Sharp, A.: *Anorganická chemie*. Praha, Vydavatelství VŠCHT 2013
- [2] Atkins, P., Paula, J. D.: *Fyzikální chemie*. Praha, Vydavatelství VŠCHT 2013
- [3] Kittel, Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Praha, Academia 1985
- [4] A. Beiser: *Úvod do moderní fyziky*. Praha, Academia 1978
- [5] J. Dian, I. Jelínek: Viditelná fotoluminiscence materiálů na bázi křemíku. *Chemické listy* **104**, 770-777, (2010)
- [6] J. Dian, I. Jelínek: Porézní křemík-Moderní nanostrukturní materiál, *Chemické listy* **104**, 1140-1147, (2010)
- [7] Qin, G. G.: Mechanism of visible luminiscence in porous silicon, *Solid State Communications*, **86**, 559-563, (1993)
- [8] Koch, F.; Petrova-Koch, V.; Muschik, T.: The luminiscence of porous Si: the case for the surface state mechanism, *Journal of Luminescence*, **57**, 271-281, (1993)
- [9] Sailor, M. J.: *Porous Silicon in Practice*. Weinheim, Wiley 2012
- [10] Lehman, V.: *Electrochemistry of Silicon*. Weinheim, Wiley 2002
- [11] Korotcenkov, G.: Porous Silicon Characterization and Application. In: *Porous Silicon – From Formation to Application, Vol 1, Formation and Properties*, G. Korotcenkov (Ed.), Boca Raton, CRC Press 2016
- [12] Korotcenkov, G.: Solid State Gas and Vapor Sensors Based on Porous Silicon. In: *Porous Silicon – From Formation to Application, Vol. 2 – Biomedical and sensor applications*. G. Korotcenkov (Ed.), Boca Raton, CRC Press 2016
- [13] Allongue, P.: Porous silicon formation mechanisms. In: *Properties of Porous Silicon*. L. T. Canham (Ed.), London, IEE 1997
- [14] Halimaoui, A.: Porous silicon formation by anodisation. In: *Properties of Porous Silicon*. L. T. Canham (Ed.), London, IEE 1997
- [15] Coffey, J. L.: Porous silicon formation by stain etching. In: *Properties of Porous Silicon*. L. T. Canham (Ed.), London, IEE 1997
- [16] Canham, L. T.: Pore type, shape, size, volume and surface area in porous silicon. In: *Properties of Porous Silicon*. L. T. Canham (Ed.), London, IEE 1997
- [17] Chazalviel, J. N.; Oznam, F.: Surface modification of porous silicon. In: *Properties of Porous Silicon*. L. T. Canham (Ed.), London, IEE 1997

- [18] Sailor, M. J.: Sensor applications of porous silicon. In: *Properties of Porous Silicon*. L. T. Canham (Ed.), London, IEE 1997
- [19] Gelloz, B.: Photoluminescence of Porous Silicon. In: *Handbook of Porous Silicon*. 2nd. ed. L. T. Canham (Ed.), Springer 2018
- [20] Halimaoui, A.: Porous silicon: material processing, properties and applications. In: *Porous Silicon-Science and Technology*. J. C. Vial, J. Derrien (Eds.), Springer 1995
- [21] Canham, L. T.: *A glowing future for silicon*, dostupné z URL <https://www.newscientist.com/article/mg13818683-800/> [cit. 2.5. 2019]
- [22] Ďaďo, S.; Kreidl, M.: *Senzory a měřicí obvody*. Praha, Vydavatelství ČVUT 1996
- [23] Štulík, K.; Pacáková, V.: *Elektroanalytická měření v proudících kapalinách*. Praha, SNTL 1989
- [24] Gründler, P.: *Chemical Sensors*. Springer 2007
- [25] Grandke, T.; Hesse, J.: Introduction. In: *Sensors, A Comprehensive Survey, Vol I, Fundamentals and General Aspects*. W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel (Eds.). Weinheim, VCH 1989
- [26] Fraden, J.: *Handbook of Modern Sensors-Physics, Designs, and Applications*. 5th ed. Springer 2016
- [27] Ševčík, J. G. K.: *Měření a výsledky v analytické chemii*. Český Těšín, 2 Theta 2009
- [28] Socrates, G.: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3th ed., Chichester, Wiley 2001
- [29] Dian, J.; Jelínek, I.: Porous Silicon Photoluminescence Sensors of Organic Compounds. In: *Advances in Sensors: Reviews, Chemical Sensors and Biosensors*. S. Y. Yurish (Ed.). IFSA 2018
- [30] Šťastný, M.; Krondák, M.; Volf, R.; Král, V.: Chemické senzory I, základní pojmy, *Automatizace*, **46**, 6, 405-407, (2003)
- [31] Šťastný, M.; Krondák, M.; Volf, R.; Král, V.: Chemické senzory VI, *Automatizace*, **46**, 11, 758-760, (2003)
- [32] Vrkoslav, V.: *Vývoj senzorů na bázi porézního křemíku*. Doktorská práce. Katedra analytické chemie PŘF UK, Praha 2006

Dodatek A

série 2018_06 (září 2018)

vzorek	j [A · cm ⁻²]	t [s]	U_i [V]	U_f [V]	modifikace povrchu	označení vzorku
PS180924A	5	1800	17,50	10,40	-	PS-H
PS180924B	5	1800	7,50	1,40	H ₂ O ₂	PS-O
PS180925C	5	1800	17,50	6,10	NaCl	PS-NaCl
PS180925D	5	1800	8,00	1,40	FeCl ₃	PS-FeCl ₃

série 2018_07 (říjen 2018)

vzorek	j [A · cm ⁻²]	t [s]	U_i [V]	U_f [V]	modifikace povrchu	označení vzorku
PS181004A	5	3600	14,60	2,41	H ₂ O ₂	PS-O
PS181004B	5	3600	7,50	1,83	NaCl	PS-NaCl
PS181004C	5	3600	9,10	2,62	FeCl ₃	PS-FeCl ₃
PS181004D	5	3600	9,50	1,92	-	PS-H

série 2018_08 (listopad 2018)

vzorek	j [A · cm ⁻²]	t [s]	U_i [V]	U_f [V]	modifikace povrchu	označení vzorku
PS181108A	5	3600	13,60	2,79	FeCl ₃	PS-FeCl ₃
PS181108B	5	3600	11,76	2,80	CuCl ₂	PS-CuCl ₂
PS181109C	5	3600	10,50	2,23	-	-
PS181109D	5	3600	13,06	2,47	-	-
PS181112A	2	1800	17,80	15,00	-	-
PS181112B	5	3600	-	-	H ₂ O ₂	PS-O
PS181112C	2	3600	13,50	4,84	-	PS-H
PS181123A	5	3600	17,50	3,40	H ₂ O ₂	PS-O
PS181123B	5	3600	18,00	3,00	-	PS-H

série 2019_01 (leden 2019)

vzorek	j [A · cm ⁻²]	t [s]	U_i [V]	U_f [V]	modifikace povrchu	označení vzorku
PS190115A	2	1800	17,80	8,80	-	PS-H
PS190115B	5	3600	17,50	3,80	H ₂ O ₂	PS-O
PS190115C	5	3600	11,30	2,04	-	PS-H 60
PS190115D	5	1800	10,30	2,45	-	PS-H 30
PS190115E	5	900	10,50	2,41	-	PS-H 15

Dodatek B

Senzorové parametry z měření směsí alkoholů

φ_{MeOH} [obj. %]	měření	senzorový prvek	$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_1$	$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_2$	τ_1 [s]	τ_2 [s]
0	1	PS-H 15	0,0443	0,0242	5,4	5,3
		PS-H 30	0,0472	0,0210	6,5	2,3
		PS-H 60	0,0275	0,0131	2,3	3,7
		PS-O	0,0124	0,0018	4,4	5,2
	2	PS-H 15	0,0260	0,0224	8,5	18,4
		PS-H 30	0,0280	0,0156	6,9	5,5
		PS-H 60	0,0219	0,0103	4,5	5,3
		PS-O	0,0108	0,0036	5,8	6,9
10	1	PS-H 15	0,0581	0,0318	5,4	9,0
		PS-H 30	0,0508	0,0236	2,8	7,6
		PS-H 60	0,0508	0,0154	2,9	10,6
		PS-O	0,0153	0,0066	13,3	17,0
	2	PS-H 15	0,0240	0,0157	4,0	7,0
		PS-H 30	0,0289	0,0183	6,4	11,3
		PS-H 60	0,0229	0,0101	2,8	3,8
		PS-O	0,0106	0,0058	4,6	54,6
20	1.	PS-H 15	0,0409	0,0280	7,7	9,0
		PS-H 30	0,0403	0,0202	7,8	13,4
		PS-H 60	0,0226	0,0133	6,5	9,1
		PS-O	0,0079	0,0064	4,2	59,6
	2.	PS-H 15	0,0204	0,0139	4,9	7,2
		PS-H 30	0,0272	0,0197	7,3	5,9
		PS-H 60	0,0179	0,0116	3,6	7,2
		PS-O	0,0084	0,0044	4,5	84,9
30	1.	PS-H 15	0,0404	0,0245	5,2	5,8
		PS-H 30	0,0408	0,0252	19,3	8,1
		PS-H 60	0,0253	0,0137	4,7	7,1
		PS-O	0,0086	0,0057	7,2	45,5
	2.	PS-H 15	0,0195	0,0139	4,8	6,2
		PS-H 30	0,0226	0,0181	7,6	10,6
		PS-H 60	0,0188	0,0094	2,2	3,9
		PS-O	0,0074	0,0044	3,5	16,3
40	1.	PS-H 15	0,0370	0,0232	5,4	5,8
		PS-H 30	0,0341	0,0227	6,5	12,1
		PS-H 60	0,0232	0,0116	3,8	13,2
		PS-O	0,0089	0,0052	5,1	35,5
	2.	PS-H 15	0,0149	0,0140	4,7	4,6
		PS-H 30	0,0225	0,0135	8,4	12,3
		PS-H 60	0,0182	0,0104	3,5	3,9
		PS-O	0,0079	0,0044	4,0	95,3
50	1.	PS-H 15	0,0428	0,0250	8,0	6,7
		PS-H 30	0,0410	0,0224	4,1	14,0
		PS-H 60	0,0307	0,0142	6,2	7,3
		PS-O	0,0288	0,0110	50,3	54,9
	2.	PS-H 15	0,0178	0,0159	4,6	5,9
		PS-H 30	0,0224	0,0135	7,4	12,6
		PS-H 60	0,0186	0,0106	3,1	4,4
		PS-O	0,0083	0,0052	6,3	28,3

Senzorové parametry z měření modelových roztoků lihovin

φ_{MeOH} [obj. %]	měření	senzorový prvek	$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_1$	$\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)_2$	τ_1 [s]	τ_2 [s]
0	1.	PS-H 15	0,0614	0,0885	14,3	41,2
		PS-H 30	0,0885	0,0885	25,7	72,0
		PS-H 60	0,0707	0,0795	26,9	76,7
		PS-O	0,0404	0,0578	64,0	100,1
	2.	PS-H 15	0,0151	0,0640	9,6	25,9
		PS-H 30	0,0498	0,0639	27,9	44,3
		PS-H 60	0,0435	0,0612	32,5	69,1
		PS-O	0,0493	0,0466	149,0	83,2
10	1.	PS-H 15	0,0581	0,0905	15,8	30,6
		PS-H 30	0,0698	0,0954	16,0	29,3
		PS-H 60	0,0595	0,0775	29,3	73,2
		PS-O	0,0375	0,0632	66,5	135,5
	2.	PS-H 15	0,0247	0,0617	16,4	28,8
		PS-H 30	0,0430	0,0697	26,8	69,5
		PS-H 60	0,0407	0,0602	26,9	75,6
		PS-O	0,0261	0,0483	53,0	119,0
20	1.	PS-H 15	0,0260	0,0698	13,2	29,5
		PS-H 30	0,0564	0,0727	27,8	46,2
		PS-H 60	0,0429	0,0572	28,5	55,5
		PS-O	0,0299	0,0442	74,9	64,1
	2.	PS-H 15	0,0217	0,1052	5,6	39,7
		PS-H 30	0,0393	0,0597	13,4	78,9
		PS-H 60	0,0410	0,0536	12,4	95,8
		PS-O	0,0261	0,0430	51,3	153,9
30	1.	PS-H 15	0,0279	0,0663	14,4	38,2
		PS-H 30	0,0550	0,0717	20,1	76,1
		PS-H 60	0,0484	0,0903	27,3	79,4
		PS-O	0,0383	0,0491	98,7	114,2
	2.	PS-H 15	0,0105	0,0558	8,1	56,5
		PS-H 30	0,0440	0,0652	19,3	85,4
		PS-H 60	0,0405	0,0596	23,6	106,3
		PS-O	0,0290	0,0462	92,3	148,0
40	1.	PS-H 15	0,0276	0,0643	10,7	45,0
		PS-H 30	0,0513	0,0705	29,2	105,4
		PS-H 60	0,0449	0,0589	22,8	101,7
		PS-O	0,0311	0,0486	75,7	148,3
	2.	PS-H 15	0,0137	0,0540	18,2	35,9
		PS-H 30	0,0381	0,0592	42,6	72,5
		PS-H 60	0,0373	0,0578	35,1	113,0
		PS-O	0,0470	0,0444	74,2	167,5